

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Bernard MECHIN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

D'ORGANOMAGNESIENS VINyliQUES ET AROMATIQUES FONCTIONNELS

Soutenue le 27 Novembre 1972, devant la Commission d'examen

M. P. MAITTE
M. H. QUINIOU

Présidents

Mme L. MIGINIAC
M. P. MIGINIAC
M. G. MARTIN

} Examinateurs

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Bernard MECHIN

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES - SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE
D'ORGANOMAGNESIENS VINyliQUES ET AROMATIQUES FONCTIONNELS

Soutenue le 27 Novembre 1972, devant la Commission d'examen

M. P. MAITTE
M. H. QUINIOU

Présidents

Mme L. MIGINIAC
M. P. MIGINIAC
M. G. MARTIN

}
Examineurs

THÈSE

présentée

à l'UNIVERSITÉ DE NANTES

par

Monsieur

non nommé

LE GRAPHE DE MOLECULES ET SES PROPRIÉTÉS

ETUDE PAR RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

D'ORGANISÉS VINyliques ET AROMATIQUES FONCTIONNELS



Le 27 décembre 1972 devant la Commission d'examen

Président

M. P. WHITE
M. M. GIBSON

Présidents

M. J. MATHIAS
M. P. MATHIAS
M. G. MARTIN

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique Physique de l'Université de NANTES, sous la direction de Monsieur le Professeur G.J. MARTIN.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde reconnaissance à Madame et Monsieur MARTIN, pour m'avoir accueilli dans leur Laboratoire et aidé de leurs très précieux conseils.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur P. MAITTE et Monsieur le Professeur H. QUINIOU qui ont bien voulu me faire l'honneur d'accepter la présidence de mon Jury de Thèse.

Mes sincères remerciements vont aussi à Madame le Professeur L. MIGINIAC et à Monsieur le Professeur P. MIGINIAC de l'Université de POITIERS qui ont accepté de juger ce travail.

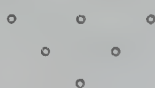
Je remercie enfin tous les membres du Laboratoire qui ont facilité mon travail par leur aide et leur sympathie.

P L A N

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>CHAPITRE 1</u> : PARAMETRES R.M.N. DES ORGANOMAGNESIENS VINyliQUES FONCTIONNELS.....	5
1.1 - Présentation des résultats.....	6
1.1.1 - Organomagnésiens vinyliques à chaîne ouverte	6
a - Magnésiens alkylés.....	6
b - Magnésiens arylés ou azotés.....	7
1.1.2 - Organomagnésiens dérivés du bromobenzène parasubstitué.....	10
1.1.3 - Organomagnésiens dérivés de pyridines bromées et de pyridines alkylées bromées....	13
1.1.4 - Organomagnésiens dérivés de furannes, thiophènes et sélénophènes bromés.....	14
1.2 - Discussion des résultats.....	18
1.2.1 - Constantes de couplage.....	18
a - Couplages 3J	21
b - Couplages 4J	23
c - Couplages 5J	23
d - Couplages sélénium-hydrogène.....	23
e - Couplages J dans les dérivés deutériés..	24
1.2.2 - Déplacements chimiques.....	24
a - Effet du magnésium en A.....	25
b - Effet du magnésium en B.....	25
c - Effet du magnésium en C.....	27
d - Effet du magnésium en D.....	28
 <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	49

<u>CHAPITRE 2</u> : ETUDE DE LA STEREOSPECIFICITE DE LA REACTION DE NORMANT...	52
2.1 - Synthèse et dosage des organomagnésiens et des bromures de départ.....	53
2.2 - Présentation des résultats.....	54
2.2.1 - Stabilité configurationnelle des bromures...	54
2.2.2 - Stabilité configurationnelle des organo- magnésiens.....	55
2.3 - Discussion des résultats : stéréospécificité de la réaction magnésienne.....	56
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	60
 <u>CHAPITRE 3</u> : ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DES ORGANOMAGNESIENS VINYLIQUES.....	61
3.1 - Stabilité des magnésiens vinyliques.....	62
a - Stabilité des magnésiens en fonction du temps...	62
b - Stabilité des magnésiens en fonction de la température.....	63
3.2 - Cinétique de la formation des magnésiens hétérocy- cliques par échange.....	63
3.2.1 - Résultats des mesures cinétiques.....	64
3.2.2 - Discussion des résultats.....	71
a - Série pyridinique.....	71
b - Série des hétérocycles pentagonaux.....	71
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	73
3.3 - Equilibre de SCHLENK.....	77
3.3.1 - Historique - Bibliographie.....	77
3.3.2 - Etude des magnésiens vinyliques par R.M.N. à basse température.....	79
a - Présentation des résultats qualitatifs..	79
b - Détermination des paramètres d'activation	82
<u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	87

<u>CHAPITRE 4</u> : PROPRIETES DES ORGANOMAGNESIENS VINyliQUES : FORMATION, STRUCTURE ET REACTIVITE.....	88
4.1 - Relations entre la structure et les paramètres R.M.N. des bromures, magnésiens et hydrocarbures vinyliques.....	88
4.1.1 - Constantes de couplage.....	89
a - Couplages 3J	89
b - Couplages 4J	91
c - Couplages $^7J_{Se-H}$	91
4.1.2 - Etude de l'effet δ	91
A - Présentation des résultats.....	94
a - Estimation de $\sigma_{anis.}$	94
b - Terme de champ électrique $\sigma_{elec.}$	97
c - Effet de solvant $\sigma_{solv.}$	99
B - Discussion des résultats.....	102
a - Série aliphatique.....	102
b - Série aromatique et hétérocyclique..	103
4.2 - Mécanisme de formation des magnésiens vinyliques....	112
4.2.1 - Différentes étapes d'isomérisation du motif éthylénique.....	112
a - Isomérisation du bromure.....	112
b - Isomérisation du magnésien.....	113
c - Isomérisation lors de la formation du magnésien.....	113
4.2.2 - Formation des organomagnésiens vinyliques...	114
4.3 - Structure et réactivité des organomagnésiens vinyliques.....	117
4.3.1 - Structure.....	117
4.3.2 - Réactivité.....	118
<u>CONCLUSION</u>	120
<u>LISTE DES TABLEAUX</u>	121
<u>LISTE DES FIGURES</u>	124
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	126



I N T R O D U C T I O N

La chimie des organométalliques est l'une des branches de la chimie organique qui s'est considérablement développée depuis une bonne dizaine d'années. Les progrès les plus caractéristiques ont été accomplis essentiellement dans l'étude structurale de dérivés dont la synthèse était déjà bien connue, et dans la mise au point de méthodes d'introduction de nouveaux métaux dans les molécules organiques. Par ailleurs des méthodes de synthèse de nouveaux composés organolithiens et magnésiens ont aussi constitué un apport important à la chimie organique. L'apparition récente de périodiques scientifiques (1) (2) entièrement consacrés à la bibliographie des organométalliques ne fait que traduire cette tendance de la chimie organique moderne.

La résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) a contribué, plus que tout autre technique, à l'approfondissement des connaissances sur la structure des composés organométalliques (1). Cette méthode d'étude structurale a permis en particulier d'apporter des éléments d'information complémentaires et de poser de nouvelles questions sur des sujets qui semblaient bien connus.

Depuis les travaux de GRIGNARD (3), la structure et la réactivité des dérivés organomagnésiens ont posé pendant fort longtemps de nombreux problèmes, dont certains ne sont pas encore résolus. L'étude par R.M.N. de ces composés a débuté relativement tard, et, au moment où nous avons entrepris des recherches sur ces problèmes, peu de travaux avaient alors été publiés dans la littérature (4) (5). Cependant, des problèmes structuraux importants concernant les magnésiens, tels que leur association, la probabilité de l'existence dans les solutions magnésiennes de l'équilibre de SCHLENK (6) ou les phénomènes d'échange rapide

entre plusieurs formes (7), avaient déjà été abordés. Nous nous sommes alors principalement intéressés à l'étude des organomagnésiens vinyliques simples ou fonctionnels de H. NORMANT (8), dont les premières études en résonance du proton avaient été effectuées par G.J. MARTIN et M.L. MARTIN (9) (9 bis) (9 ter). A côté de ces travaux préliminaires, il faut citer les résultats de G. FRAENKEL et coll. (10) sur le magnésien du bromure de vinyle, de STUCKY (11) sur le magnésien du bromobenzène, et de D.F. EVANS et M.S. KHAN (12) sur le magnésien du pentafluorobromobenzène, étudié en résonance du fluor.

Avant d'entreprendre une étude générale des organomagnésiens vinyliques par R.M.N., nous nous sommes attachés au problème de leur conditionnement et de leur manipulation, ces dérivés étant extrêmement sensibles à l'humidité ou à l'oxygène. Nous avons mis au point à cet effet un appareillage approprié permettant d'enregistrer commodément et dans des conditions satisfaisantes les spectres R.M.N. des solutions magnésiennes (13) - (Figure 1).

Nous présentons ici l'ensemble de nos travaux sur les organomagnésiens vinyliques, bien que certaines parties aient déjà été publiées dans la littérature (14) (15) (16) (17). Nos résultats se décomposent en quatre parties :

- 1° - Etude des paramètres R.M.N. (déplacements chimiques et couplages) des dérivés magnésiens vinyliques appartenant à trois séries : magnésiens "linéaires" issus de bromo-1-alcènes-1 diversement substitués, magnésiens "benzéniques" issus de bromobenzènes parasubstitués, magnésiens "hétérocycliques" issus de bromopyridines, bromofurannes, bromothiophènes et bromosélénophènes simples ou substitués.
- 2° - Etude de la stéréospécificité de la réaction conduisant des bromo-1-alcènes-1 stériquement purs à leurs magnésiens.
- 3° - Etude dynamique des réactions magnésiennes, concernant la stabilité des magnésiens formés, la cinétique de leur formation et la structure interne de leurs solutions.

.../...

4° - Synthèse des informations recueillies au cours des trois parties précédentes, et discussion du mécanisme de formation, de la structure et de la réactivité de ces dérivés.

La partie expérimentale sera consacrée à la synthèse des dérivés magnésiens. Nous avons en effet amélioré, dans certains cas, les conditions de préparation, et les rendements obtenus sont très satisfaisants, ce qui n'était pas le cas jusqu'alors pour un certain nombre de ces dérivés, pourtant susceptibles d'être fréquemment utilisés en synthèse organique.

° ° °
° °
°

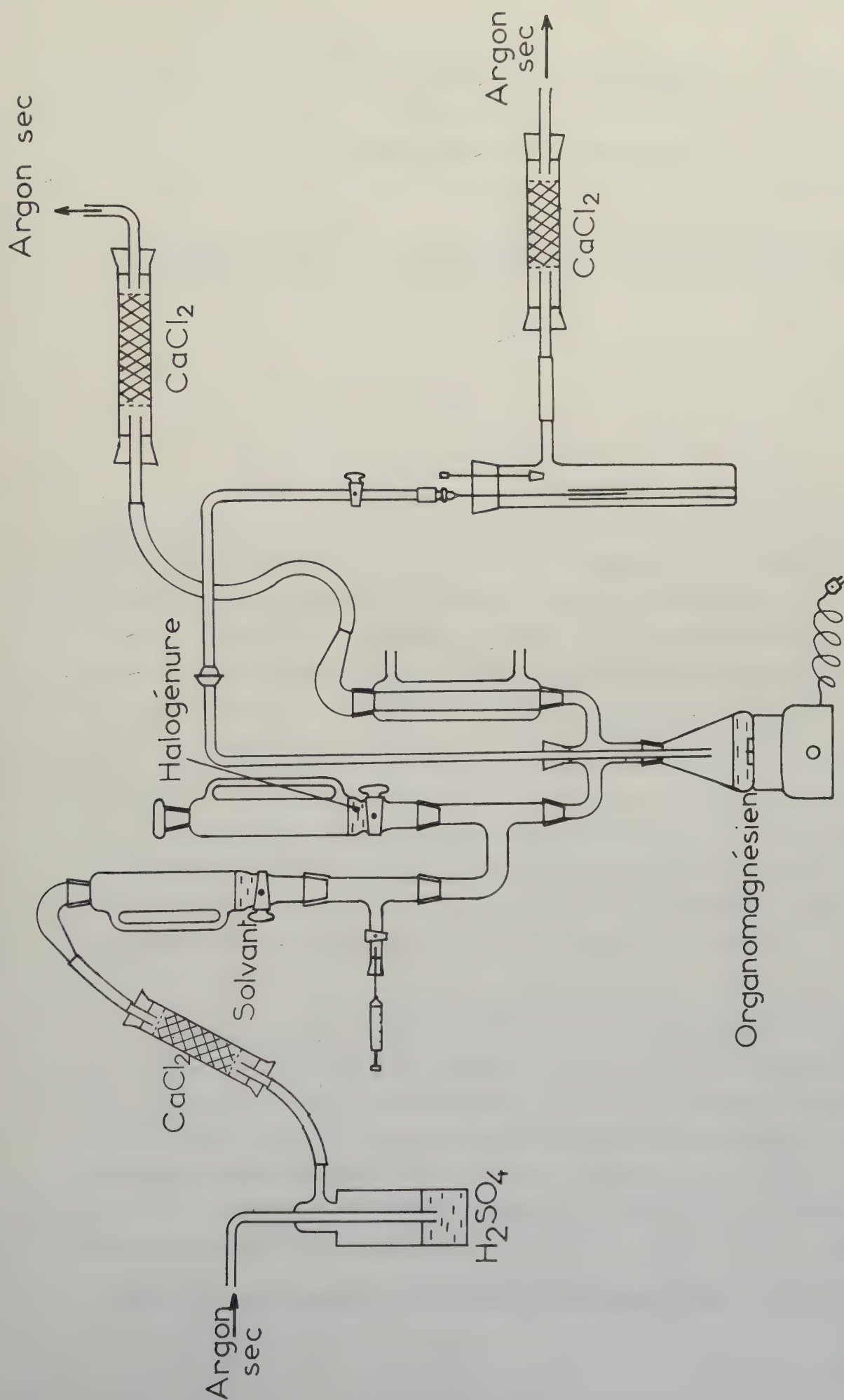


FIGURE 1 : Appareillage utilisé pour l'étude des organomagnésiens en R.M.N.

C H A P I T R E 1

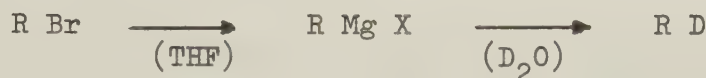
PARAMETRES R.M.N. DES ORGANOMAGNESIENS VINyliques FONCTIONNELS

Les organomagnésiens vinyliques ont été très peu étudiés en R.M.N., et aucune étude d'ensemble n'a été effectuée. Nous avons déjà indiqué les travaux de G.J. MARTIN et M.L. MARTIN (9 bis, 9 ter) sur les magnésiens vinyliques linéaires et ceux de J.A. LADD et coll. (18) ou de G. FRAENKEL et coll. (19). D'autre part, certains auteurs ont étudié la R.M.N. d'organométalliques vinyliques comportant un métal autre que le magnésium. Ainsi A. BAICI et coll. (20) ont étudié des organocuiivreux aromatiques, S. GRONOWITZ et A. BUGGE (21) se sont intéressés aux organolithiens dérivés du thiophène, D. SEYFERTH et coll. (22) aux organolithiens vinyliques linéaires, S.S. DANYLUK et coll. (23) aux organostanniques linéaires ou aromatiques, ainsi que J.C. MAIRE et coll. (24). Il convient également de signaler ici les travaux effectués par J.F. SEBASTIAN et coll. (25) sur les dérivés organomagnésiens et lithiens de l'indole et de ses dérivés.

Nous nous proposons ici de rassembler les résultats que nous avons obtenus en étudiant une grande gamme de composés différents. Nous avons déjà présenté les résultats concernant la série des magnésiens vinyliques linéaires (15) (16) de formule générale $R - CH = CH - MgX$, et les résultats concernant les magnésiens issus de bromobenzènes parasubstitués de formule générale $R - \langle \bigcirc \rangle - MgX$ (14). Nous indiquerons ici les paramètres concernant les magnésiens dérivés de pyridines ou picolines bromées, de type général $N \langle \bigcirc \rangle (H, CH_3) MgX$ et ceux qui sont issus d'hétérocycles pentagonaux mono- ou dibromés,

.../...

de type général $\begin{array}{c} \text{Mg X} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H, Br} \end{array}$. Nous discuterons enfin l'évolution des couplages J et des déplacements chimiques δ au long de la séquence



en fonction de la structure de R et en relation avec la distribution électronique et l'encombrement des différents atomes présents dans la molécule de magnésien.

1.1 - PRESENTATION DES RESULTATS

1.1.1 - Organomagnésiens vinyliques à chaîne ouverte

Ils sont de type général $\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{Mg X}$, et sont donc susceptibles de présenter l'isométrie géométrique cis-trans (Z-E). L'étude particulière de cette isométrie sera développée dans le chapitre 2 de notre travail.

a - Magnésiens alkylés

Nous avons rassemblé dans les tableaux 1 et 2 les résultats R.M.N. permettant la comparaison entre les bromures vinyliques et les magnésiens correspondants pour les dérivés comportant un radical R acyclique contenant uniquement du carbone et de l'hydrogène ($\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{-C}_3\text{H}_7$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9$, $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$ et $(\text{CH}_3)_3\text{C}$). Les paramètres des bromures ont été déterminés au laboratoire par N. NAULET (26).

Le tableau 1 concerne les résultats relatifs à la série de dérivés de géométrie cis. Les magnésiens de ce type présentent un spectre de type AMX_n facilement analysable, l'attribution des protons A et M se faisant sur la base de la grandeur relative des couplages J_{AX} et J_{MX} , le plus grand couplage étant du type ^3J et le plus petit, du type ^4J . Le couplage à longue distance est de signe contraire aux deux autres couplages, comme l'ont montré des études de double résonance menées

.../...

sur les halopropènes (32). Nous avons représenté sur la figure 2 le spectre de la solution magnésienne issue du bromo-1 butène-1 cis.

Dans le tableau 2, nous avons regroupé les caractéristiques R.M.N. des dérivés de géométrie trans. L'analyse des magnésiens de cette série est plus délicate, car le spectre est de type ABX_n, les deux protons éthyléniques notés A et B étant très proches l'un de l'autre sur le spectre. Nous avons représenté sur la figure 2 le spectre de la solution magnésienne issue du bromo-1 butène-1 trans. L'analyse de ces dérivés a été effectuée par itérations successives sur calculatrice à partir des paramètres de la référence (9 ter) et à l'aide du programme LACON (33).

b - Magnésiens arylés ou azotés

Nous avons également étudié quelques magnésiens pour lesquels le radical R comporte un atome d'azote, ou pour lesquels R est un radical aromatique ; l'un des protons éthyléniques peut aussi être substitué par un radical méthyle. Les résultats relatifs à ces dérivés sont rassemblés dans le tableau 3.

Lorsque le dérivé comporte deux protons éthyléniques A et B, la géométrie du bromure et du magnésien peut être aisément déterminée en considérant la grandeur du couplage J_{AB}. L'attribution des déplacements chimiques δ_A et δ_B , (pour R = C₆H₅) est effectuée en considérant qu'il existe entre les protons du cycle et le proton éthylénique voisin un couplage faible mais suffisant pour élargir les raies de ce proton.

Lorsque le dérivé comporte un seul proton éthylénique, le second étant substitué par un groupement CH₃, le problème de la géométrie ne peut plus être résolu par la grandeur relative du couplage J - C = CH - dans les
CH₃



TRANS - 702

B

CIS - 902

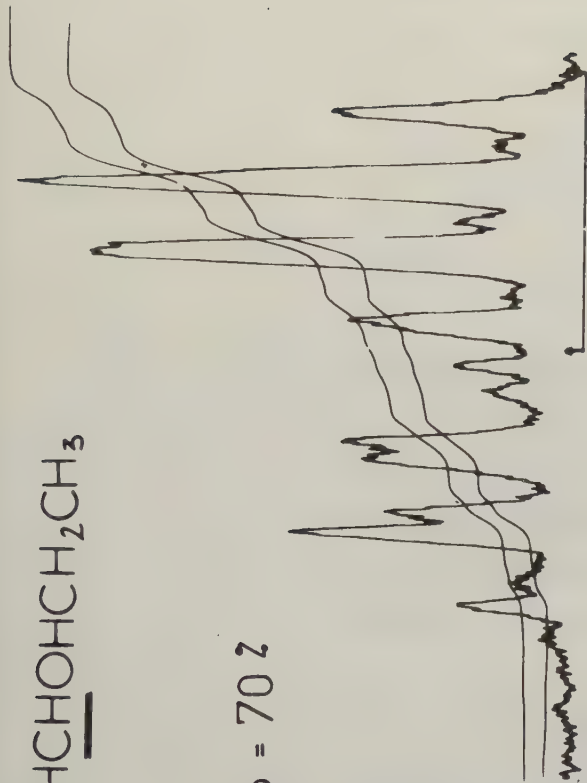
A

FIGURE 2 - Spectres R.M.N. des protons vinyliques dans les solutions organomagnésiennes issues des bromo-1 butènes-1 cis (spectre A) ou trans (spectre B) purs.



TRANS = 70 %

B.



CIS = 90 %

A

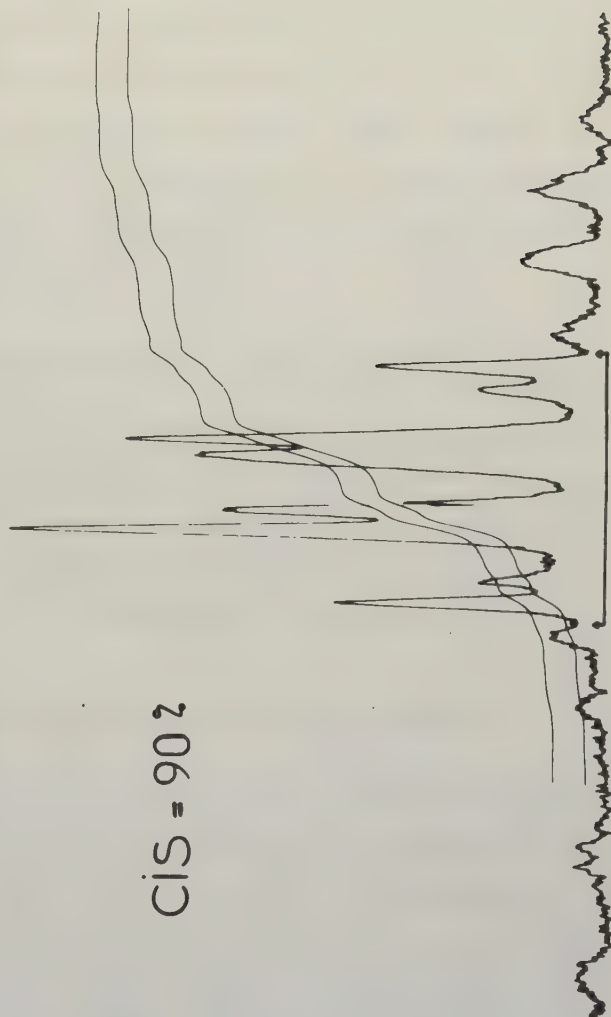


FIGURE 3 - Spectres R.M.N. du proton en α de la fonction alcool dans les alcools vinyliques issus des organomagnésiens des bromo-1 butènes-1 cis (spectre A) ou trans (spectre B) purs.

deux isomères. Lorsque $R = C_6H_5$, seul l'isomère trans est stable et il n'y a dans ce cas aucune ambiguïté ni au niveau du bromure, ni au niveau du magnésien. Par contre, dans le cas où R comporte un atome d'azote, la synthèse du bromure a conduit à un mélange des deux isomères que nous avons pu séparer par distillation sur colonne à bande tournante. L'attribution de la géométrie aussi bien pour le bromure que pour le magnésien, a été faite en relation avec des études R.M.N. effectuées sur des produits de structure analogue (34). En effet, les alcools étudiés ci-dessus peuvent être obtenus de façon stéréospécifique (cf. Chapitre 2) à partir des magnésiens étudiés, et il est alors possible de remonter à la géométrie du magnésien lui-même.

1.1.2 - Organomagnésiens dérivés du bromobenzène parasubstitué

Nous avons déjà publié dans une note préliminaire les résultats relatifs à ces composés (14) et nous les avons rassemblés dans le tableau 4, en parallèle avec les paramètres des bromures de départ et des hydrocarbures deutériés issus de la condensation des magnésiens par D_2O .

Ces magnésiens sont de type général $X - \begin{array}{c} B \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ B' \end{array} - MgBr$

(avec $X = D, CH_3, Cl, Br, F, OCH_3, SCH_3, (CH_3)_2CH$). Les spectres R.M.N., ainsi que ceux des bromures et des dérivés deutériés, sont de type $AA'BB'$, conduisant à six paramètres de caractérisation : $\delta_A = \delta_{A'}$, $\delta_B = \delta_{B'}$, $J_{AB} = J_{A'B'}$, $J_{AB'} = J_{A'B}$, $J_{AA'}$ et $J_{BB'}$. L'analyse de ces spectres a été effectuée sur calculatrice en utilisant le programme LACON (33). Nous avons représenté en figure 4 le spectre expérimental de $Cl - \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} - MgBr$, ainsi que le spectre théorique qui lui correspond. Les valeurs que nous obtenons pour ces dérivés sont en bon accord avec les études menées par d'autres auteurs sur les magnésiens (19) (18) ou sur les bromures paradisubstitués (35) (36).

.../...

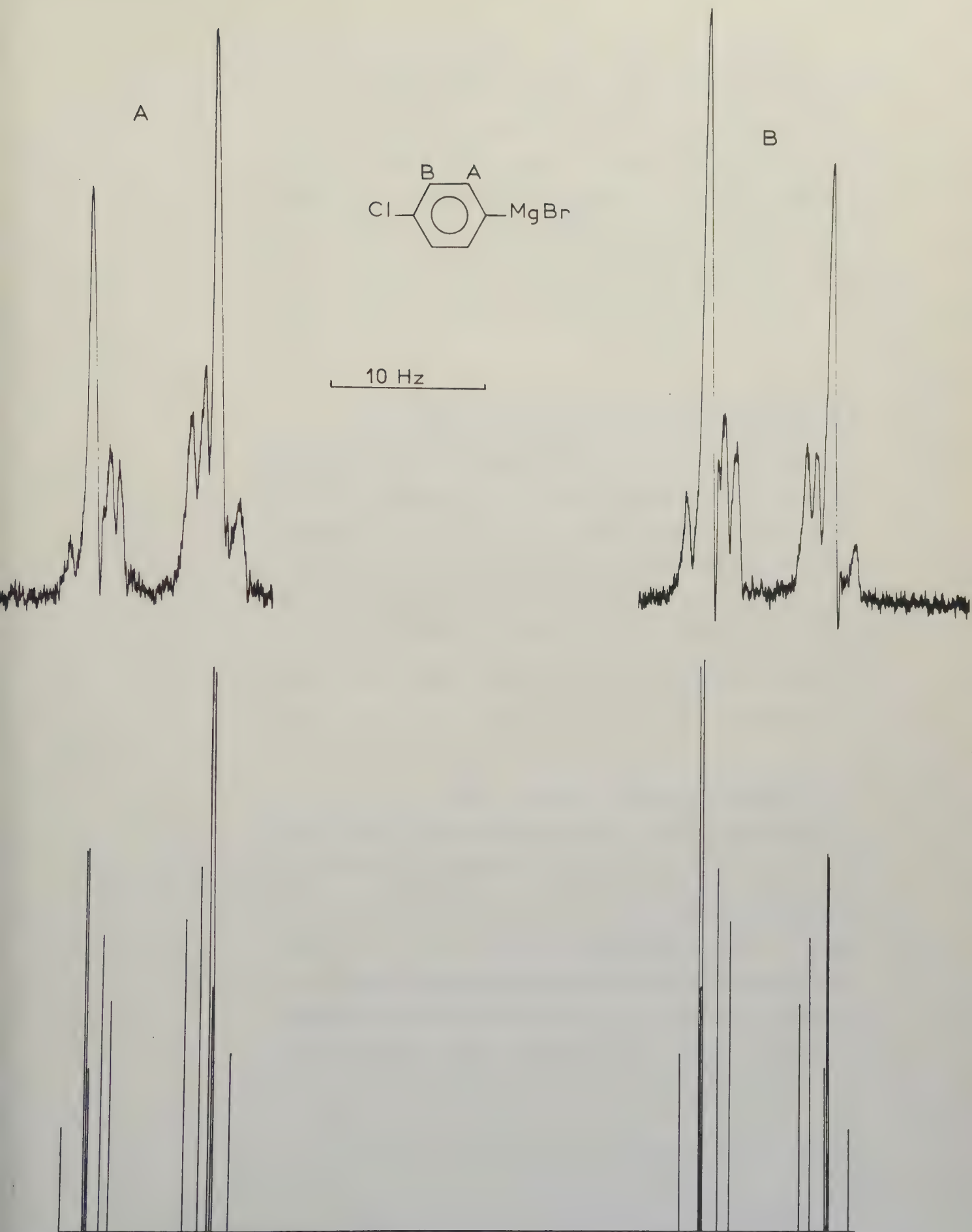


FIGURE 4 - Spectres R.M.N. (expérimental et théorique) de $\text{Cl} - \langle \text{O} \rangle - \text{MgBr}$
 Le spectre théorique correspond aux paramètres δ
 et J du tableau 4.

L'indétermination sur l'attribution de δ_A et δ_B a été levée grâce à l'existence d'un élargissement ou d'une structure supplémentaire de raies relatives aux protons en ortho de D, CH_3 ou F dans les spectres des bromures ou magnésiens comportant l'un de ces substituants. Dans le cas des autres substituants les attributions ont été faites par analogie avec le sens des variations des déplacements chimiques observées lorsque l'on passe du bromure au magnésien dans le cas où $X = \text{D}, \text{CH}_3$ ou F.

L'indétermination sur l'attribution de $J_{AA'}$ et $J_{BB'}$ a été levée en utilisant, dans les bromures, les incréments de substitution proposés par DISCHLER (37). Dans les magnésiens, les ordres de grandeur de ces deux couplages s'interprètent convenablement à partir des incréments de DISCHLER pour les substituants X et des incréments suivants pour - Mg Br :

$$S_1 \text{ ortho} = 1,2 \text{ Hz} \quad \text{et} \quad S_2 \text{ méta} = - 0,5 \text{ Hz}$$

tirés des valeurs obtenues pour les couplages dans le magnésien du bromobenzène lui-même (18). L'ambiguïté sur les couplages est ainsi éliminée.

Il faut noter que nous avons pu préparer, à partir du p-dibromobenzène dans l'éther diéthylique, le dimagnésien correspondant, avec un rendement de 40 %. Ce dimagnésien, totalement symétrique, donne en R.M.N. une raie unique à 7,40 ppm du TMS. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue pour un tel produit en utilisant des paramètres théoriques de substitution liés aux déplacements chimiques (38) (39). Le calcul de ces paramètres pour le substituant - MgBr, à partir de nos résultats et des valeurs de la littérature, conduit aux grandeurs suivantes :

$$\delta_{\text{ortho}} = - 0,34 \text{ ppm} \quad \text{et} \quad \delta_{\text{méta}} = + 0,25 \text{ ppm}$$

.../...

1.1.3 - Organomagnésiens dérivés de pyridines bromées et de pyridines alkylées bromées

Les résultats relatifs à ces dérivés sont rassemblés dans les tableaux 5 et 6. Le tableau 5 rassemble les déplacements chimiques comparés des bromures de départ, des magnésiens obtenus et des produits de condensation par D_2O . Le tableau 6 concerne les couplages observés pour ces mêmes dérivés.

Les paramètres δ et J ont été obtenus par comparaison des spectres expérimentaux avec les spectres théoriques obtenus par itérations successives sur calculatrice à partir de l'analyse effectuée au premier ordre. Les paramètres obtenus au premier ordre sont souvent en très bon accord avec les résultats des itérations. Seules la bromo-2 pyridine elle-même (traitée en ABCD) et la bromo-2 méthyl-5 pyridine (de type $ABCX_3$) ont nécessité une étude plus approfondie, l'analyse ayant été alors facilitée par un effet de solvant (HMPT) permettant de mesurer les couplages, suivi d'itérations sur calculatrice (programme LACON (33)).

L'attribution des groupes de raies à des protons bien définis se fait sans difficultés à l'aide des couplages. Nous nous sommes reportés pour cela aux travaux sur les pyridines parues dans la littérature, en particulier aux études de S. CASTELLANO et coll. (40), W. BRUGEL (41), V.J. KOWALESKI (42) et J.P. DORIE (43).

Nous avons déjà signalé que le HMPT facilitait l'analyse de cas difficiles. Ce solvant exerce sur les pyridines des effets spécifiques qui modifient très sensiblement l'allure des spectres R.M.N. Le cas de la bromo-2 méthyl-5 pyridine est très significatif à cet égard. Nous avons reproduit les spectres R.M.N. de ce dérivé en solution dans le THF et dans le HMPT (figures 5 et 6), et plus généralement nous avons rassemblé dans le tableau 7 les déplacements chimiques des bromopyridines

mesurés dans ces deux solvants. Nous discuterons ultérieurement les résultats obtenus, mais il convient de noter, comme le montrent nettement les figures 5 et 6, que le HMPT modifie sensiblement la relaxation quadripolaire de l'atome d'azote au niveau du proton voisin, permettant ainsi l'analyse fine du massif de raies représentant ce proton particulier.

Enfin, nous ferons remarquer que dans tous les cas étudiés, les rendements de la préparation magnésienne sont égaux ou supérieurs à 90 %. (cf. partie expérimentale). Or les magnésiens de pyridines sont des dérivés dont la synthèse a été jusqu'à aujourd'hui très délicate, sinon impossible par attaque directe du bromure par le magnésium métallique. A notre connaissance, seuls les travaux de H.H. PARADIES et M. GORBING (44) ont permis de préparer ces dérivés avec des rendements satisfaisants. Nous nous proposons donc ultérieurement de développer le côté synthétique de notre travail car la méthode de synthèse utilisée est très souple et a donné d'excellents résultats également dans la série des hétérocycles pentagonaux.

1.1.4 - Organomagnésiens dérivés de furannes, thiophènes et sélénophènes bromés

Les résultats concernant ces magnésiens et les bromures générateurs sont regroupés en trois tableaux : le tableau 8 concerne les dérivés monosubstitués, le tableau 9 concerne les dérivés disubstitués en 2,3 ou en 2,4, et le tableau 10 concerne les dérivés disubstitués en 2,5 ou en 3,4.

L'analyse des dérivés disubstitués, de type AB ou AX, ne présente aucune difficulté. Par contre, les dérivés monosubstitués, de type AMX, ABX ou même ABC ont nécessité l'utilisation d'une calculatrice.

.../...

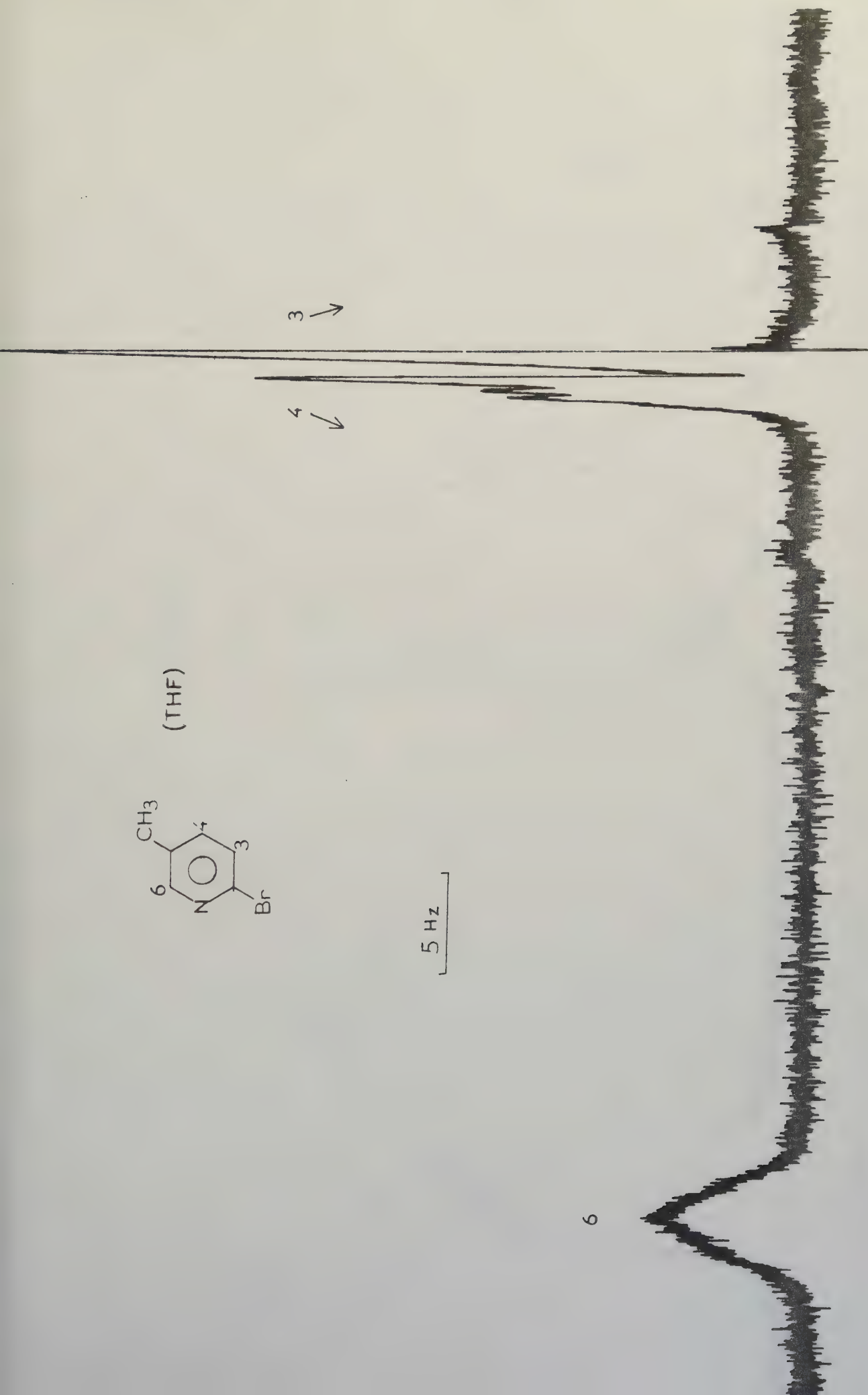
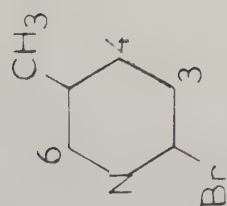


FIGURE 5 : Spectre R.M.N. de la bromo-2 méthyl-5 pyridine en solution à 1 mole/litre dans le THF.

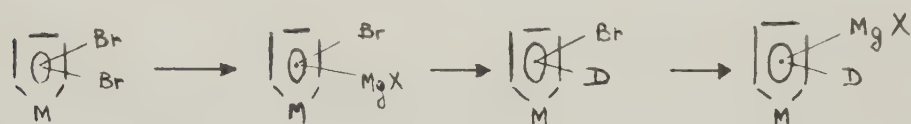


(HMPT)



FIGURE 6 : Spectre R.M.N. de la bromo-2 méthyl-5 pyridine en solution à 1 mole/litre dans le HMPT.

L'attribution des différents groupes de raies à des protons a été souvent facilitée en comparant les couplages obtenus lors de l'analyse et les données de la littérature. Ces dernières sont d'ailleurs assez abondantes en ce qui concerne les thiophènes (45) (46) (47) (21). L'analyse des dérivés monosubstitués a aussi été facilitée par la simplification des spectres, obtenue par deutération à partir du monomagnésien de dérivés bisubstitués, selon la séquence suivante :



L'introduction d'un atome de deutérium dans les molécules a également permis, par mesure des couplages $^nJ_{\text{H-D}}$, d'attribuer les raies restantes à des protons situés à n liaisons de D.

L'attribution des protons dans les systèmes à deux spins AB ou AX est plus délicate. Pour les dérivés 2,3 ou 2,4-disubstitués, le problème est résolu en considérant que le proton situé en α de l'hétéroatome est toujours déplacé vers les champs plus faibles que le proton en β . Dans la série des sélénophènes, cette règle est confirmée car le critère du couplage entre le sélénium 77, isotope naturel du spin $\frac{1}{2}$, et les protons du cycle est univoque. Nous avons rassemblé dans le tableau 11 les valeurs des couplages Se-H et nous constatons que le couplage avec le proton en α est nettement supérieur en valeur absolue au couplage avec le proton en β de Se.

Par contre l'attribution univoque des protons dans les dérivés 2,5 ou 3,4 disubstitués n'a pas été possible, car les protons restants ont des couplages comparables

.../...

avec le sélénium et ont des déplacements chimiques très proches. Il subsiste donc une ambiguïté pour ce type de dérivés.

En ce qui concerne plus particulièrement les sélénophènes, les études R.M.N. de ces dérivés sont beaucoup moins abondantes que celles concernant les thiophènes ou les furannes. Une mise au point de N.N. MAGDESIEVA (48) a été publiée, dans laquelle l'auteur annonce pour le sélénophène lui-même un couplage $J_{\text{Se-H}\alpha}$ de 22,5 Hz, alors que nous avons trouvé pour ce même couplage une valeur de 47,8 Hz dans le T.H.F. Une étude en R.M.N. sur divers sélénophènes mono- ou disubstitués a été publiée, en partie effectuée dans notre laboratoire par M. GARREAU (49).

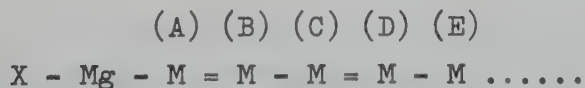
Nous avons représenté sur les figures 7 et 8 respectivement le spectre du bromo-3 sélénophène, puis de son dérivé organomagnésien. En mettant en parallèle le spectre expérimental de chaque dérivé avec le spectre théorique le plus proche obtenu sur calculatrice, on note que l'accord est excellent.

1.2 - DISCUSSION DES RESULTATS

1.2.1 - Constantes de couplage

Nous allons, à la lumière des résultats expérimentaux rassemblés dans les tableaux 1 à 11, dégager quelques constatations importantes, résultant de la comparaison des couplages obtenus en passant du bromure au magnésien.

Les magnésiens, qu'ils soient cycliques ou linéaires, peuvent être schématisés selon l'enchaînement numéroté ci-dessous :



.../...

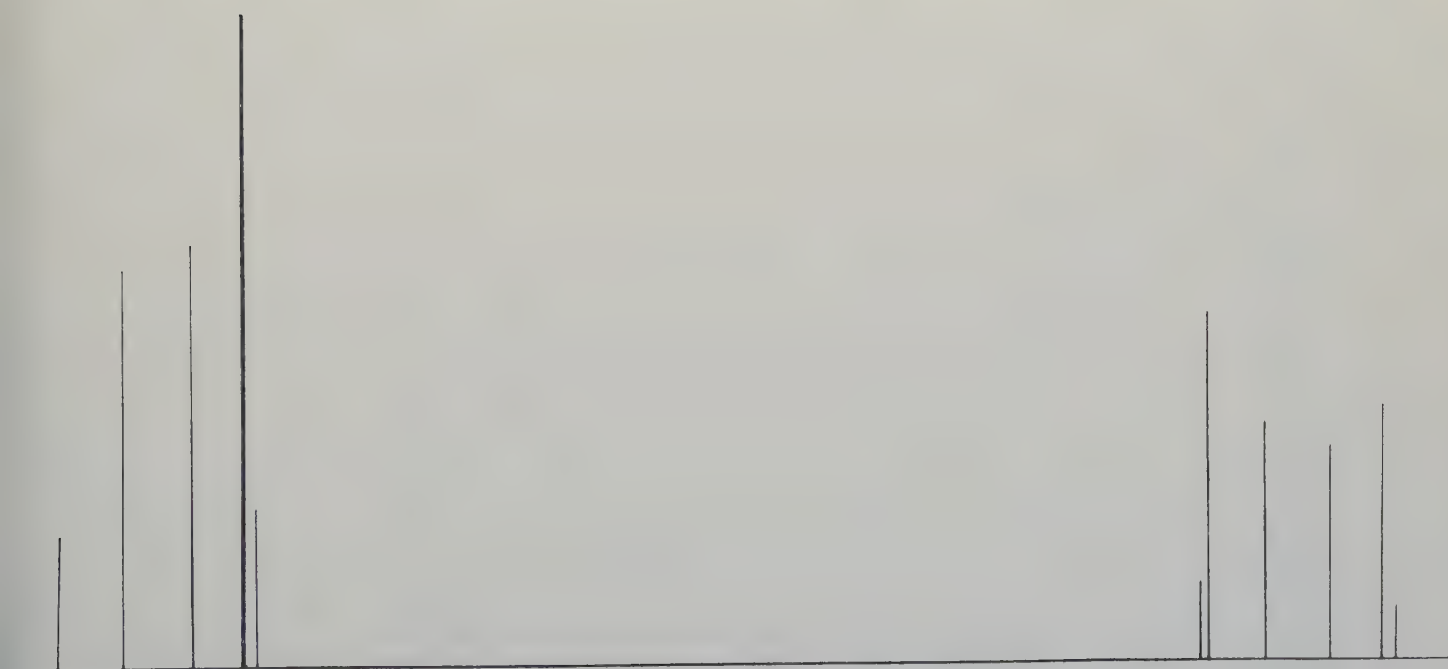
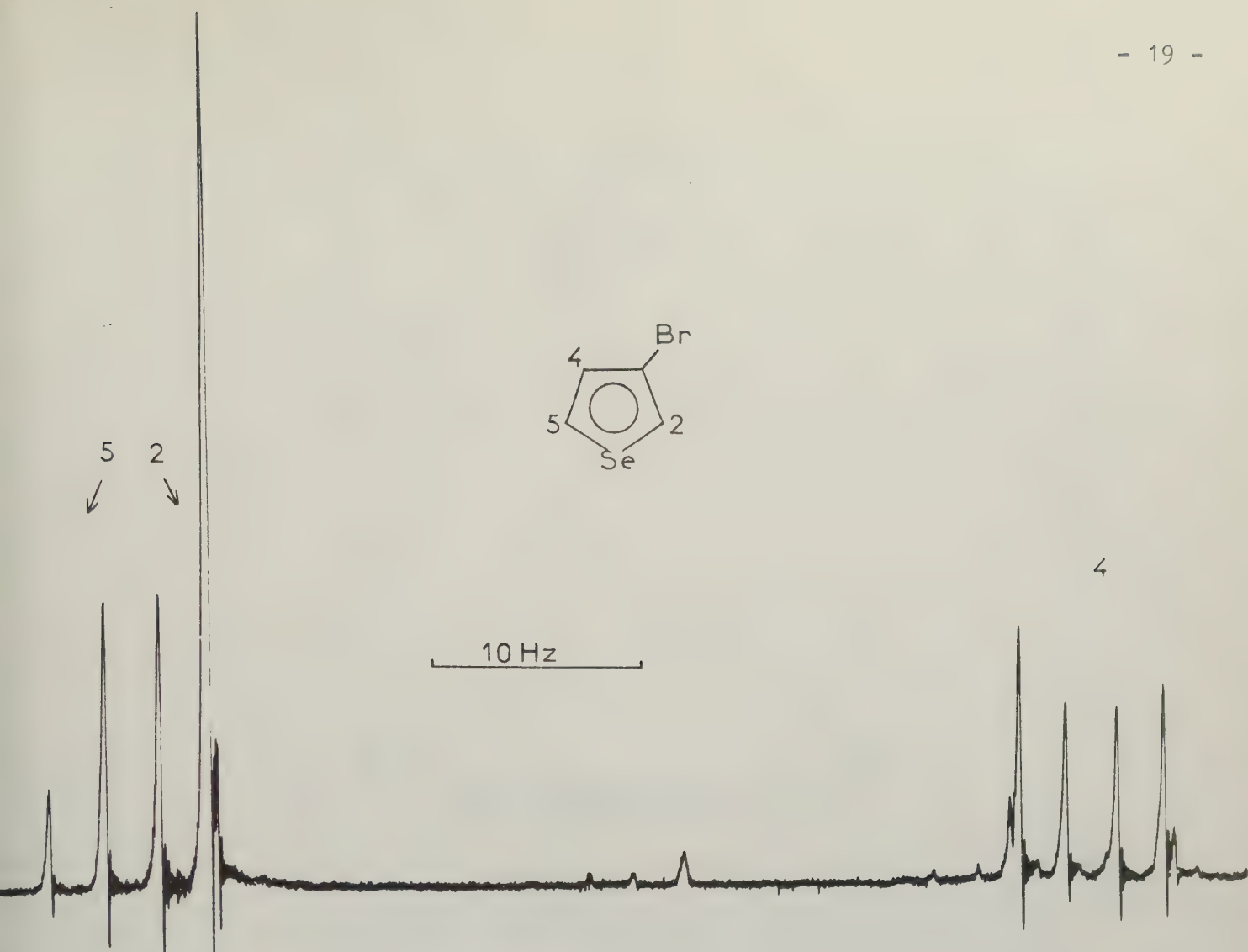
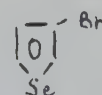


FIGURE 7 - Spectres R.M.N. (expérimental et théorique) de
Le spectre théorique correspond aux paramètres
 δ et J du tableau 8.





Le spectre théorique correspond aux
paramètres δ et J du tableau 8.



FIGURE 8 - Spectres R.M.N. (expérimental et théorique) de 2-méthyl-2H-sénothiophène. Le spectre théorique correspond aux paramètres δ et J du tableau 8.

M représentant généralement un atome de carbone, mais pouvant être également un atome d'azote, d'oxygène, de soufre ou de sélénium. Pour le cas des cycles, la numérotation pouvant être parfois ambiguë, nous avons représenté en figure 9 cette numérotation (A, B...) en parallèle avec la numérotation imposée par la nomenclature systématique concernant ces cycles (1, 2....).

Nous distinguerons plusieurs catégories de couplages : les couplages 3J entre protons séparés par trois liaisons (J_{AB} , J_{BC} , J_{CD} etc....), les couplages 4J (J_{AC} , J_{BD}) et les couplages 5J (J_{AD} , J_{BE} ...), et nous passerons successivement en revue ces trois catégories.

a - Couplages 3J

Les couplages de ce type semblent présenter une loi qualitative de variation, que l'on pourrait appeler "alternante", en passant du bromure au magnésien, le produit deutérié occupant une position intermédiaire. Ainsi, J_{AB} croît lorsque l'on remplace Br par MgX (Tableaux 1, 2, 3), ce qui confirme les constatations faites sur le bromure de vinyle (9 bis), tandis que J_{BC} décroît dans les mêmes conditions (Tableaux 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10), J_{CD} croissant à nouveau du bromure au magnésien (Tableau 6 - J_{56} et J_{45}).

Toutefois, le phénomène n'est pas totalement généralisable. Ainsi les couplages J_{CD} dans les hétérocycles pentagonaux décroissent au lieu de croître comme on pourrait s'y attendre si on considère les résultats des magnésiens dérivés de la pyridine (Tableaux 6, 8).

D'ailleurs, d'une façon générale, tous les couplages décroissent lorsqu'on passe du bromure ou du carbure deutérié au magnésien dans les hétérocycles pentagonaux. Il semble donc que le type de variation

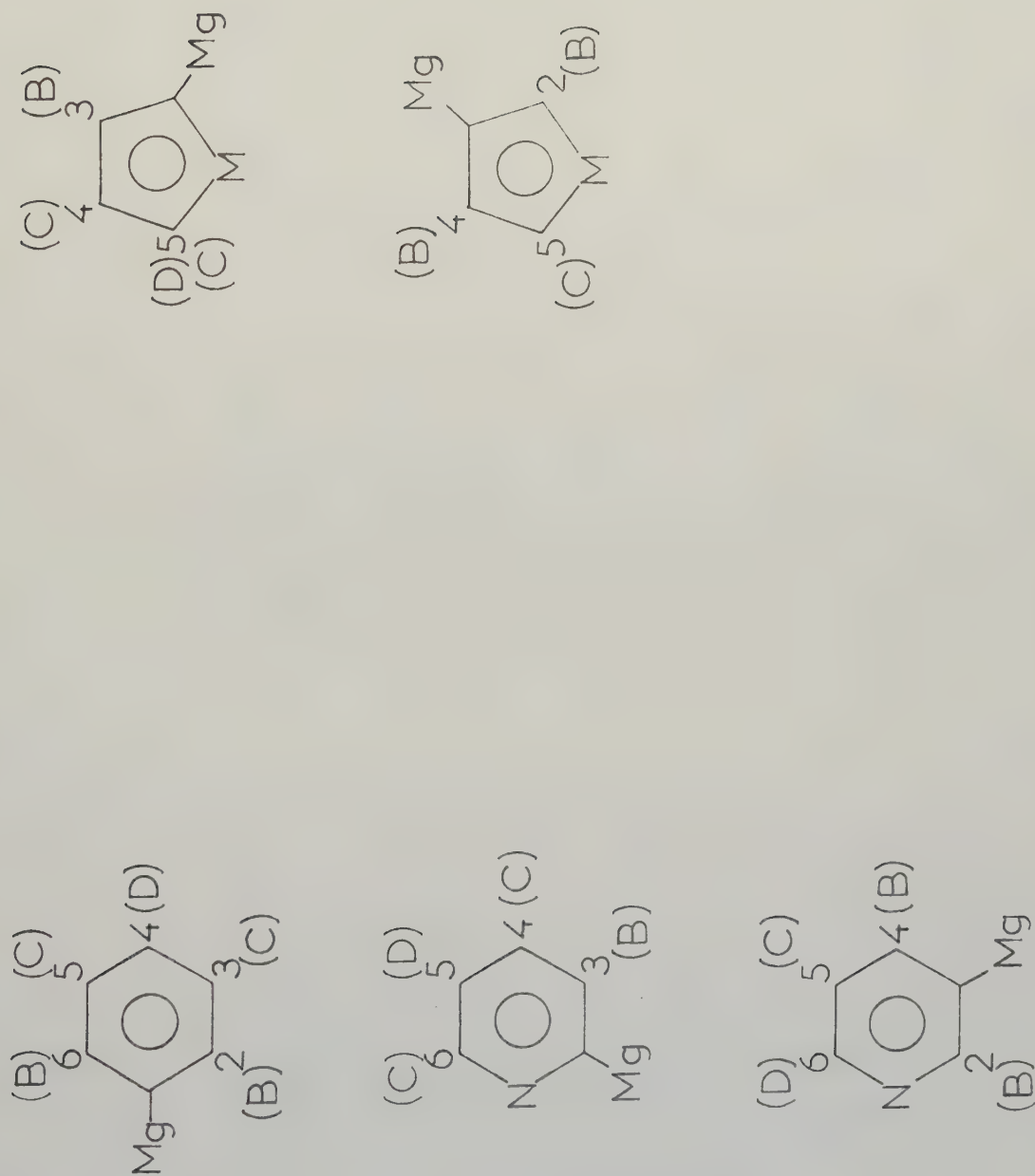


FIGURE 2 : Numérotations utilisées pour les organomagnésiens vinyliques cycliques.

alternant des couplages 3J , ne soit pas respecté dans ces hétérocycles.

b - Couplages 4J

Les couplages 4J subissent des variations qui semblent moins cohérentes que celles des couplages 3J . La grande majorité de ces couplages diminue dans l'organomagnésien. Il en est ainsi dans les dérivés benzéniques (Tableau 4 - $J_{AA'}$ et $J_{BB'}$), dans les dérivés linéaires de la série cis (Tableau 1 - $J_{AR''}$) et dans les cycles pentagonaux (Tableaux 8, 9 et 10).

La variation de 4J n'est, par contre, pas de sens constant dans les magnésiens linéaires de la série trans (Tableau 2 - $J_{AR''}$). La série des pyridines se distingue également suivant que 4J intéresse deux protons proches ou éloignés de l'atome d'azote (Tableau 6). Pour deux protons dont l'un est en ortho de l'azote, 4J diminue du bromure au magnésien (J_{46}), tandis que le phénomène inverse est observé pour deux protons éloignés de l'azote (J_{35}).

c - Couplages 5J

Nous n'avons observé de tels couplages que dans les dérivés benzéniques (Tableau 4) ou pyridiniques (Tableau 6). Ces couplages para, de faible amplitude, montrent cependant une croissance nette et régulière en passant du bromure au magnésien, quelle que soit la formule considérée, ce qui semble être une indication intéressante pour une discussion ultérieure.

d - Couplages sélénium - hydrogène

Ces couplages assez particuliers sont rassemblés dans le tableau 11. Ils indiquent tout d'abord, dans les sélénophènes de type général $\begin{matrix} \text{P} \\ \text{---} \text{O} \text{---} \\ \alpha \end{matrix}$, que le couplage ortho $J_{\alpha-\text{Se}}$ est nettement Se

.../...

supérieur au couplage méta $J_{\beta-Se}$ - D'autre part, dans les sélénophènes bromés, il faut noter que le couplage $J_{\beta-Se}$ est abaissé sensiblement lorsqu'il se transmet à travers un carbone portant le substituant.

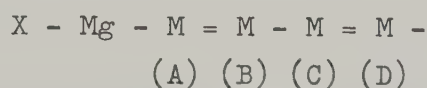
En ce qui concerne les couplages $J_{\alpha-Se}$, ils décroissent légèrement lorsqu'on introduit un brome sur le squelette sélénophène, et très sensiblement lorsque le substituant est Mg X.

e - Couplages J dans les dérivés deutériés

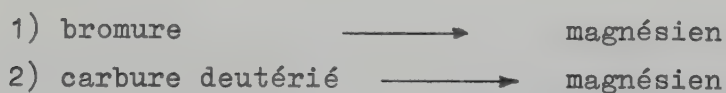
Il faut noter que le substituant D conduit à de très rares exceptions près, à des grandeurs de couplages J intermédiaires entre les valeurs obtenues dans les dérivés analogues pour les substituants Br et Mg X, et ceci quel que soit le sens de variation du couplage observé en passant du bromure au magnésien. Cette règle est tout à fait générale en série 3J .

1.2.2 - Déplacements chimiques

En utilisant la numérotation précédente (figure 9) :



nous allons considérer successivement l'effet δ sur chacun des protons de (A) à (D) obtenu en passant du bromure au magnésien analogue. Nous avons à cet effet rassemblé dans les tableaux 13 à 19 les variations des déplacements chimiques ($\Delta\delta$) subis par les protons des produits étudiés, au cours des deux transformations suivantes :



.../...

a - Effet du magnésium en A

Pour discuter l'effet de Mg en A, nous devons considérer les magnésiens linéaires dont les paramètres ont été rassemblés dans les tableaux 1, 2, 3, 13 et 14. Nous constatons alors que dans la série des isomères cis (Tableau 13), les signaux du proton en A se déplacent régulièrement vers les champs forts d'environ 0,2 ppm, sous l'influence du magnésium. Par contre, dans la série des isomères trans, le déplacement de δ_A est plus capricieux et se fait tantôt vers les champs forts, tantôt vers les champs faibles ; l'amplitude du déplacement est beaucoup plus faible et dépasse rarement 0,1 ppm.

Il faut noter également que, aussi bien en série cis qu'en série trans, l'ordre relatif de δ_A et δ_B est inversé lorsque l'on passe du bromure au magnésien.

Les magnésiens vinyliques trans ont donc un comportement différent de leurs homologues cis, ceux-ci donnant lieu à une variation de déplacement chimique de sens identique à celles qui ont été observées dans la littérature pour les magnésiens classiques de GRIGNARD (10).

b - Effet du magnésium en B

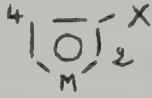
La position B correspond d'une part aux protons éthyléniques situés en α de l'atome de carbone qui porte le magnésium dans les magnésiens linéaires (Tableaux 1, 2, 3, 13 et 14) et d'autre part aux protons en ortho du substituant magnésium dans les systèmes cycliques (Tableaux 4, 5, 8, 9, 10, 15 à 19).

Dans les magnésiens linéaires cis (Tableaux 1 et 13), ce proton subit un net déplacement vers les champs faibles sous l'influence du magnésium, d'amplitude moyenne 0,5 ppm, tandis qu'un phénomène inverse est observé en série trans où l'on note un déplacement moyen de 0,2 à

0,3 ppm vers les champs forts sauf dans le cas où on a en α un substituant aromatique $R = C_6H_5$ (Tableaux 2, 3 et 14).

En série cyclique comme pour les magnésiens linéaires cis, on retrouve un déplacement vers les champs faibles de 0,15 ppm du proton en ortho du magnésium dans les dérivés des bromobenzènes (Tableaux 4 et 15) et de 0,3 ppm pour le même proton des bromo-2 pyridines (Tableaux 5 et 16), si l'on passe du bromure au magnésien ($\Delta\delta > 0$). Ce phénomène se conserve dans le cas d'une substitution en ortho de Mg par un groupement CH_3 (cas de la bromo-2, méthyl-3 pyridine). Dans ces dérivés, il convient de remarquer d'autre part que le déplacement chimique croît régulièrement si on passe du substituant deutérium au brome, puis au magnésium.

Ce type de variation du déplacement chimique du proton en ortho d'un métal avait d'ailleurs déjà été observé dans la littérature pour le magnésium (18) (19) et pour d'autres métaux comme le lithium ou le cuivre (20).

Cette règle n'est cependant pas généralisable à tous les systèmes cycliques. En effet, le cas de la bromo-3 pyridine (Tableaux 5 et 16) montre que le proton en 4 situé en para de l'azote, et en ortho du magnésium, ne se déplace pratiquement pas sous l'effet du changement de substituant ($\Delta\delta = 0,009$ ppm). D'autre part, le cas des hétérocycles pentagonaux du type furanne, thiophène ou sélénophène semble assez particulier. Ainsi pour les dérivés monosubstitués en β de l'hétéroatome (Tableaux 8 et 17), de formule générale , on note un déplacement du proton 2 vers les champs forts, tandis que le proton 4 se déplace vers les champs faibles en passant du brome au magnésium. Par contre les dérivés monosubstitués en α de l'hétéroatome donnent lieu à un déplacement normal du proton en 3 vers les champs faibles, sauf dans le cas du bromo-2 furanne.

Dans les dérivés disubstitués de cette série, on note également un déplacement vers les champs forts du proton en 2 dans les dérivés de type  (Tableaux 10 et 19). Il semble donc que d'une façon assez générale, le proton en ortho à la fois du magnésium et de l'hétéroatome suive une loi de variation inverse de celle qui est observée généralement pour les protons en ortho du seul substituant magnésium.

c - Effet du magnésium en C

Ce paragraphe concerne l'influence du magnésium sur les protons situés en méta dans les systèmes cycliques. Dans les dérivés du bromobenzène, le remplacement du brome par le magnésium déplace les signaux des protons en méta vers les champs forts (Tableaux 4 et 15), le déplacement moyen étant de 0,2 ppm. On retrouve le même phénomène dans les magnésiens de la pyridine (Tableaux 5 et 16), sauf lorsque le proton considéré est séparé du magnésium par l'atome d'azote (proton 6 dans les dérivés de la bromo-2 pyridine). Dans ce dernier cas, le déplacement se fait au contraire vers les champs faibles, avec une amplitude moyenne de 0,25 ppm.

Dans la série des hétérocycles pentagonaux, la variation des protons en méta du magnésium ne semble pas très régulière. Dans les dérivés monosubstitués (Tableaux 8 et 17) le déplacement a lieu vers les champs forts lorsque le proton considéré se situe en ortho de l'hétéroatome, mais si le magnésium est également substitué en ortho de l'hétéroatome $\Delta\delta$ tend à augmenter. D'autre part lorsque le proton considéré est en méta à la fois du magnésium et de l'hétéroatome, on observe un fort déplacement vers les champs faibles (de 0,3 ppm au moins). Le bromo-2 furanne fait encore exception car on note ici un déplacement de 0,3 ppm vers les champs forts pour le proton 4. Ces observations ne sont plus valables pour les hétérocycles pentagonaux disubstitués (Tableaux 9, 10, 18 et 19). Si

les signaux des protons placés en ortho de l'hétéroatome et en méta du magnésium continuent à se déplacer vers les champs forts (à condition que Mg soit lui-même en méta de l'hétéroatome), le déplacement ne se fait plus vers les champs faibles comme dans les dérivés monosubstitués, mais vers les champs forts (l'amplitude moyenne du déplacement étant assez faible : 0,05 à 0,1 ppm) lorsque Mg et le proton considéré encadrent l'hétéroatome. D'autre part, les signaux des protons situés en méta à la fois de l'hétéroatome et du magnésium ne varient pratiquement pas, sauf dans le cas du dibromo 2,3 - furanne, où l'introduction d'un atome de magnésium en 2 déplace fortement le proton en 4 vers les champs forts de 0,4 ppm.

d - Effet du magnésium en D

L'étude sera limitée ici au magnésien du bromobenzène lui-même et aux dérivés de la bromo-2 ou de la bromo-3 pyridine, puisque seuls ces dérivés possèdent un proton en para du magnésium.

En ce qui concerne les dérivés de la pyridine (Tableaux 5 et 16), le proton (ou le groupement CH_3) placé en para du magnésium se déplace toujours vers les champs forts ($\Delta\delta < 0$), le déplacement étant augmenté sensiblement dans le cas du proton 6 du magnésien de la bromo-3 pyridine, placé en ortho de l'azote. Le remplacement du brome par le deutérium s'effectue par contre sans modification sensible du déplacement chimique en para.

Le même déplacement vers les champs forts a été observé dans la littérature (18) (19) au niveau du proton en para du magnésium dans le magnésien du bromobenzène, par comparaison avec le même proton dans le bromobenzène, ou dans le benzène lui-même. (déplacement de 0,3 ppm par rapport au benzène, comparable au déplacement de 0,25 ppm observé sur le proton en para du deutérium en passant de la deutério-2 pyridine au magnésien correspondant).

Nous avons rassemblé dans ce premier Chapitre les résultats R.M.N. concernant différentes séries de magnésiens vinyliques, aromatiques et hétérocycliques. Nous avons dégagé les caractéristiques essentielles concernant les modifications subies par les déplacements chimiques et les constantes de couplage lorsque l'atome de brome est remplacé par un motif métallique. Nous interpréterons ultérieurement ces résultats (Chapitre 4) en fonction de relations entre la structure et certaines propriétés physicochimiques.



R	R'	R''	X	δ_A	δ_B	$\delta_A - \delta_B$	J_{AB}	$J_{AR''}$	$J_{BR''}$	Autres valeurs
H	H	H	Br	6,108	6,083	0,025	6,95	- 1,72	6,57	$\delta_R = \delta_{R'} = \delta_{R''} = 1,698$
			MgBr	5,92	6,59	-0,67	14,85	- 0,90	5,70	
CH ₃	H	H	Br	6,068	6,035	0,033	7,00	- 1,50	6,87	$\delta_{R'} = \delta_{R''} = 2,166$
			MgBr	5,81	6,50	-0,69	14,80	- 0,70	6,10	
CH ₃ - CH ₂	H	H	Br	6,121	6,051	0,070	7,00	- 1,55	6,95	$\delta_{R'} = \delta_{R''} = 2,166$
			MgBr	5,89	6,53	-0,64	14,80	- 0,65	6,10	
* CH ₃	CH ₃	H	MgBr	5,72	6,35	-0,63	14,80	- 0,20	7,40	
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	H	H	Br	6,095	6,038	0,057	7,00	- 1,50	7,00	$\delta_{R'} = \delta_{R''} = 2,196$
			MgBr	5,87	6,53	-0,66	14,80	- 0,70	6,05	
(CH ₃) ₂ CH	H	H	Br	6,130	6,040	0,090	7,12	- 1,54	6,89	$\delta_{R'} = \delta_{R''} = 2,083$
			MgBr	5,95	6,57	-0,62	14,80	- 0,60	6,10	
* CH ₃	CH ₃	CH ₃	MgBr	5,68	6,64	-0,96	15,80			$\delta_R = \delta_{R'} = \delta_{R''} = 0,858$

TABLEAU N° 1

- Déplacements chimiques δ (en ppm par rapport au TMS) et couplages J (en hertz) des produits de géométrie CIS correspondant à la formule générale $\begin{matrix} R' & & R \\ & \diagdown & / \\ & C & - CH = CH - X \\ & / & \diagdown \\ R'' & & (B) \end{matrix}$ (A) , en solution à 1 mole/litre de solvant (THF pour X = MgBr ; CCl₄ pour X = Br. Les grandeurs relatives à ce dernier substituant sont extraites de la référence (26)). Les raies relatives aux groupements R, R' et R'' sont généralement marquées par le T.H.F.

* Produits instables lorsque X = Br.

R	R'	R''	X	δ_A	δ_B	$\delta_A - \delta_B$	J_{AB}	$J_{AR''}$	$J_{BR''}$	Autres valeurs
H	H	H	Br	6,014	6,139	- 0,125	13,40	- 1,65	6,85	$\delta_R = \delta_{R'} = \delta_{R''} = 1,660$
			MgBr	6,14	5,96	0,18	20,0	- 1,5	5,5	
CH ₃	H	H	Br	5,983	6,150	- 0,167	13,65	- 1,68	6,88	$\delta_{R'} = \delta_{R''} = 2,050$
			MgBr	5,89	5,82	0,07	20,0	- 1,5	5,5	
CH ₃ - CH ₂	H	H	Br	5,961	6,098	- 0,137	13,60	- 1,28	6,98	$\delta_{R'} = \delta_{R''} = 2,016$
			MgBr	5,95	5,80	0,15	20,0	- 1,5	5,5	
CH ₃	CH ₃	H	Br	5,981	6,109	- 0,128	13,78	- 1,61	7,41	$\delta_{R''} = 2,050$
			* MgBr	$\approx 5,82$	$\approx 5,82$	-	-	-	-	
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	H	H	Br	5,979	6,119	- 0,140	13,50	- 1,35	7,00	$\delta_{R'} = \delta_{R''} = 2,016$
			MgBr	6,05	5,90	0,15	20,0	- 1,5	5,5	
(CH ₃) ₂ CH	H	H	Br	5,930	6,073	- 0,143	13,60	- 1,22	7,42	$\delta_{R'} = \delta_{R''} = 1,916$
			MgBr	6,05	5,90	0,15	20,0	- 1,5	5,5	
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Br	6,030	6,183	- 0,153	13,70	-	-	$\delta_R = \delta_{R'} = \delta_{R''} = 1,008$
			* MgBr	$\approx 5,92$	$\approx 5,92$	-	-	-	-	$\delta_R = \delta_{R'} = \delta_{R''} = 0,950$

TABLEAU N° 2 - Déplacements chimiques δ (en ppm par rapport au TMS) et couplages J (en hertz) des produits de géométrie TRANS correspondant à la formule générale
$$\begin{array}{c} R' \\ \diagup \\ C - CH = CH - X \\ \diagdown \\ R'' \end{array} \quad \begin{array}{c} (B) \\ (A) \end{array}$$
 , en solution à 1 mole/litre de solvant (THF pour X = MgBr ; CCl₄ pour X = Br. Les grandeurs relatives à ce dernier substituant sont extraites de la référence (26)). Les raies relatives aux groupements R, R' et R'' sont généralement masquées par le THF.

* Une tentative d'effet de solvant (HMPT) sur le magnésien n'a pas permis de différencier δ_A et δ_B .

R	A	Géométrie	X	δ_A	δ_B	J_{AB}	Autres valeurs
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array}$	H	Trans	Br	6,18	6,20	13,50	$J_{A-\text{CH}_2} = 6,65$ $J_{B-\text{CH}_2} = -1,70$
			MgBr	5,79	6,12	20,50	$J_{A-\text{CH}_2} = 4,50$ $J_{B-\text{CH}_2} = 10,20$
		Cis	(b) Br	6,18	6,22	7,20	$J_{A-\text{CH}_2} = 6,20$ $J_{B-\text{CH}_2} = -1,85$
			(a) MgBr	$\simeq 6,03$	$\simeq 6,03$	-	$\delta_{\text{CH}_2(\text{N})} = 2,82$
		Trans	Br		6,01	0,8	$\delta_{\text{CH}_2(\text{N})} = 3,14$
			MgBr		6,04		$\delta_{\text{CH}_2(\text{N})} = 2,83$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{CH}_2 \end{array}$	CH ₃	Cis	Br		6,15	1,2	$\delta_{\text{CH}_2(\text{N})} = 2,95$
			MgBr		5,73		$\delta_{\text{CH}_2(\text{N})} = 2,68$
		Trans	Br	7,109	6,912	14,2	
			D	6,700	5,633	17,5	
C ₆ H ₅	H	Trans	MgBr	7,161	6,981	21,0	
			Br		6,533		
			D		5,333		
C ₆ H ₅	CH ₃	Trans	MgBr		6,858		
			Br		6,866		
			D		5,416		
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅		MgBr		6,916		
			Br		6,866		
			D		5,416		

TABEAU N° 3 - Déplacements chimiques δ (en ppm par rapport au TMS) et couplages J (en hertz) de dérivés de formule générale $\text{R} - \underset{\text{A}}{\underset{|}{\text{C}}} = \overset{\text{B}}{\text{CH}} - \text{X}$ (en solution à 1 mole/l dans le THF).

(a) : une tentative d'effet de solvant (HMPT) sur le magnésien n'a pas permis de différencier δ_A et δ_B .

(b) : valeurs extraites de la référence (31).

X	Y	$\delta_A = \delta_{A'}$	$\delta_B = \delta_{B'}$	J_{AB}	$J_{AB'}$	$J_{AA'}$	$J_{BB'}$	Autres valeurs
D	Br	7,16	7,45	8,0	0,4	2,05	1,40	
	(a) D	7,212	7,212	7,54	0,70	1,37	1,37	
	MgBr	6,95	7,60	$J_{AB} + J_{AB'} = 7,5$		-	-	
CH ₂	Br	7,04	7,34	7,75	0,65	2,40	1,95	$\delta_X = 2,25$
	(b) D	7,06	7,088	7,68	0,62	1,97	1,49	
	MgBr	6,83	7,55	$J_{AB} + J_{AB'} = 8,1$		-	-	$\delta_X = 2,17$
Cl	Br	7,25	7,51	8,5	0,5	2,45	2,05	
	(a) D	7,223	7,127	8,15	0,50	2,25	1,71	
	MgBr	6,95	7,60	7,4	0,6	2,1	1,1	
Br	Br	7,37	7,37	-	-	-	-	
	(a) D	7,45	7,16	8,0	0,4	1,40	2,05	
	MgBr	7,08	7,53	7,32	0,52	1,80	1,30	
F	Br	6,95	7,45	8,6	0,5	2,85	2,65	$J_{AX}=8,4$ $J_{BX}=5,0$
	(c) D	6,97	7,24	8,36	0,43	2,74	1,82	$J_{AX}=8,9$ $J_{BX}=5,7$
	MgBr	6,76	7,60	7,75	0,45	2,85	1,15	$J_{AX}=10,9$ $J_{BX}=8,0$
(CH ₃) ₂ CH	Br	7,10	7,40	8,35	0,55	2,45	2,0	$J_{AX} = 0,5$
	MgBr	7,09	7,55	6,6	1,2	1,55	1,25	$J_{AX} = 0,5$
OCH ₃	Br	6,75	7,33	8,5	0,5	2,85	2,65	$\delta_X = 3,70$
	(d) D	6,790	7,14	8,30	0,4	2,7	1,75	
	MgBr	6,68	7,54	7,05	1,25	1,9	1,7	$\delta_X = 3,66$
SCH ₃	Br	7,11	7,36	8,3	0,4	2,25	2,05	$\delta_X = 2,40$
	MgBr	6,98	7,53	6,65	1,25	1,6	1,4	$\delta_X = 2,33$

TABEAU N° 4 - Déplacements chimiques δ (en ppm par rapport au TMS) et couplages J (en hertz) de dérivés de formule générale $X - \overset{A}{\underset{A'}{\overset{B}{\underset{B'}{\text{C}}}}} - Y$ en solution 1 mole/l. dans le THF. (a):valeurs extraites de la référence (27). (b) : valeurs extraites de la référence (28). (c) : valeurs extraites de la référence (29). (d) : valeurs extraites de la référence (30).

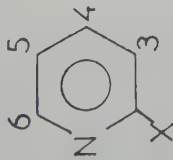
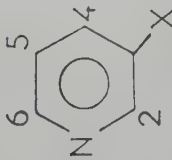
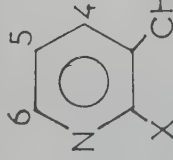
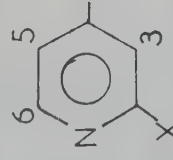
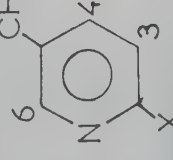
Formule	X	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	δ_{CH_3}
	Br		7,474	7,569	7,253	8,319	
	MgCl		7,770	7,350	7,000	8,557	
	D		7,257	7,657	7,257	8,588	
	(a) Br	8,574		8,000	7,383	8,516	
	(a) MgCl	8,724		8,009	6,875	8,109	
	D	8,588		7,657	7,257	8,588	
	Br			7,545	7,159	8,112	2,333
	MgCl			7,274	6,969	8,427	2,516
	D			7,458	7,141	8,348	2,266
	Br		7,255		7,096	8,158	2,308
	MgCl		7,633		7,083	8,428	2,208
	D		7,103		7,103	8,407	2,266
	Br		7,451	7,479		8,224	2,233
	MgCl		7,703	7,241		8,471	2,200
	D		7,153	7,483		8,424	2,266

TABLEAU N° 5 - Déplacements chimiques δ (en ppm par rapport au TMS) des dérivés de la pyridine (en solution à 1 mole/l. dans le THF). (a) : solution en mélange 1/1 de THF + HMPT.

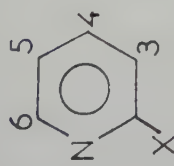
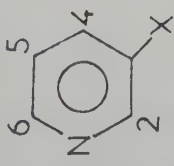
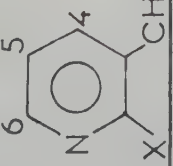
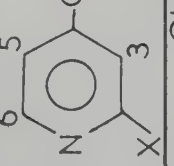
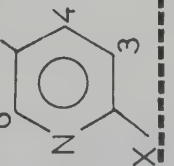
Formule	X	J ₂₄	J ₂₅	J ₂₆	J ₃₄	J ₃₅	J ₃₆	J ₄₅	J ₄₆	J ₅₆
	Br				8,13	1,2	0,79	7,29	2,09	4,81
	D				7,65	1,35	1	7,65	1,85	4,85
	MgCl				7,10	1,40	1,20	7,50	1,50	5,20
	Br	2,40	0,80	- 0,15				8,20	1,50	4,65
	D	1,85	1	- 0,13				7,65	1,85	4,85
	(a) MgCl							≈ 6,20		≈ 5,0
	Br				0,70	0,15	0,50	7,50	2,10	4,60
	D				0,50	0,15	0,50	7,90	1,50	4,70
	MgCl				≈ 0,70	≈ 0,30	≈ 0,70	7,80	1,80	5,20
	Br				0,75	1,50	0,75	0,75	0,10	5,05
	D				0,70	1,70	0,75	0,70	0,15	5,05
	MgCl				≈ 0,35	1,70	1,00	≈ 0,35	≈ 0,10	5,50
	Br				8,20	0,10	0,70	0,60	2,45	0,70
	D				7,80	0,30	0,80	0,70	2,25	0,70
	MgCl				7,60	≈ 0,30	0,60	≈ 0,70	1,70	≈ 0,70

TABLEAU N° 6 - Couplages J (en hertz) de dérivés de la pyridine (en solution à 1 mole/l dans le THF).
(a): solution en mélange 1/1 de THF + HMPT.

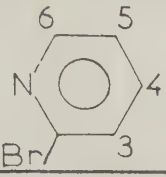
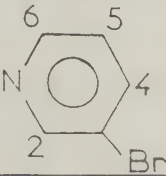
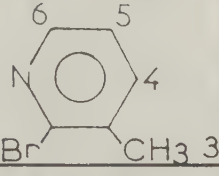
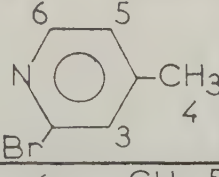
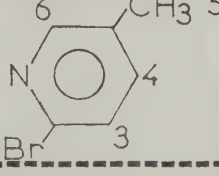
Formule	Solvant	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6
	THF		7,474	7,569	7,253	8,319
	HMPT		7,708	7,910	7,550	8,500
	THF	8,658		7,858	7,212	8,498
	HMPT	8,721		8,153	7,533	8,661
	THF		2,333	7,545	7,159	8,112
	HMPT		2,366	7,811	7,385	8,219
	THF		7,255	2,308	7,096	8,158
	HMPT		7,421	2,363	7,321	8,255
	THF		7,451	7,479	2,233	8,224
	HMPT		7,508	7,729	2,305	8,224

TABLEAU N° 7 - Déplacements chimiques δ (en ppm par rapport au TMS) de quelques bromo-pyridines en solution à 1 mole/l. dans le THF ou le HMPT.

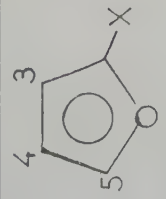
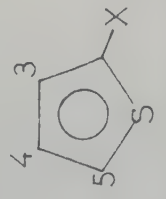
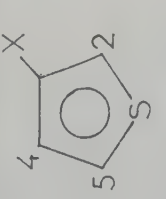
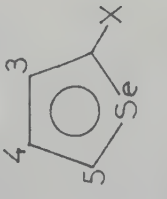
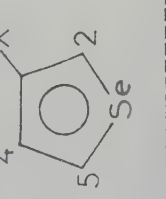
Formule	X	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	J_{24}	J_{25}	J_{34}	J_{35}	J_{45}
	Br		6,363	6,416	7,483			3,3	1,15	1,9
	D		6,355	6,355	7,466			3,3	0,8	1,8
	MgCl		6,238	6,073	7,694			3,0	$\approx 0,4$	1,6
	Br		7,043	6,842	7,288			3,70	1,50	5,50
	D		7,083	7,083	7,350			3,4	1,05	5,00
	MgCl		7,121	7,220	7,371			2,95	0,50	4,45
	(a) Br	7,588		7,048	7,677	1,33	3,20			5,07
	Br	7,284		6,971	7,302	1,30	3,13			5,18
	MgCl	7,048		7,166	7,071	0,85	2,20			4,55
	Br		7,215	6,978	7,924			3,80	1,40	6,00
	D		7,250	7,250	8,000			3,7	1,5	5,50
	MgCl		7,508	7,295	8,066			3,15	0,55	4,85
	(a) Br	8,217		7,266	8,335	1,36	2,60			5,53
	Br	7,874		7,166	7,912	1,26	2,61			5,68
	MgCl	7,796		7,374	7,768	0,80	1,80			5,05

TABLEAU N° 8 - Déplacements chimiques δ (en ppm par rapport au TMS) et couplages J (en hertz) de dérivés monosubstitués du furanne, du thiophène et du sélénophène (en solution à 1 mole/l. dans le THF). (a) : solution à 1 mole/l. dans HMPT.

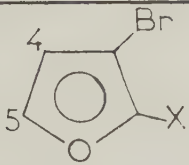
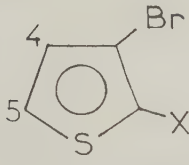
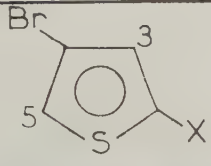
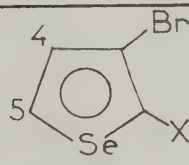
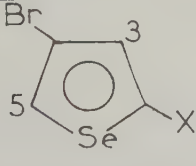
Formule	X	δ_3	δ_4	δ_5	J_{35}	J_{45}
	Br		6,533	7,550		2,20
	D		6,483	7,474		2,00
	MgCl		6,100	7,500		1,70
	Br		6,928	7,415		5,80
	D		6,971	7,302		5,18
	MgCl		6,911	7,308		4,40
	Br	7,030		7,331	1,65	
	D	6,971		7,284	1,30	
	MgCl	6,920		7,249	0,70	
	Br		7,115	8,025		6,20
	D		7,166	7,912		5,68
	MgCl		7,133	7,891		4,90
	Br	7,236		7,921	1,70	
	D	7,166		7,874	1,26	
	MgCl	7,341		7,870	0,65	

TABLEAU N° 9 - Déplacements chimiques δ (en ppm par rapport au TMS) et couplages J (en hertz) de dérivés du furanne, du thiophène ou du sélénophène disubstitués en 2,3 ou en 2,4. (en solution à 1 mole/l. dans le THF).

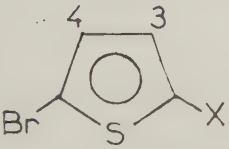
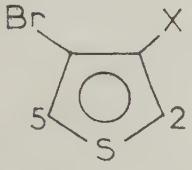
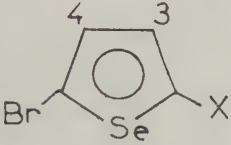
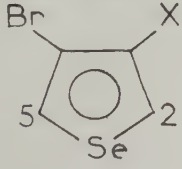
Formule	X	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	J_{25}	J_{34}
	Br		6,883	6,883			
	D		6,842	7,043			3,70
	MgCl		6,916 ou 6,891	6,891 ou 6,916			3,1
	Br	7,483			7,483		
	D	7,302			7,284	3,13	
	MgCl	6,941 ou 6,974			6,974 ou 6,941	2,7	
	Br		7,033	7,033			
	D		6,978	7,215			3,80
	MgCl		7,158 ou 7,062	7,062 ou 7,158			3,35
	Br	8,083			8,083		
	D	7,912			7,874	2,61	
	MgCl	7,655 ou 7,678			7,678 ou 7,655	2,30	

TABLEAU N° 10 - Déplacements chimiques δ (en ppm par rapport au TMS) et couplages J (en hertz) de dérivés du thiophène ou du sélénophène disubstitués en 2,5 ou en 3,4 (en solution à 1 mole/l. dans le THF).

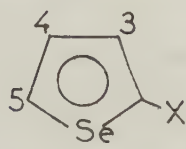
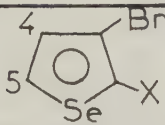
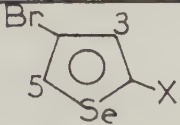
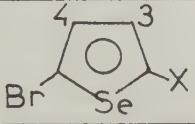
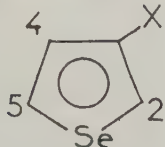
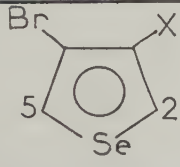
Formule	X	J _{2-Se}	J _{3-Se}	J _{4-Se}	J _{5-Se}
	H	47,8			47,8
	Br		4,8	8,2	46,2
	MgCl				37,6
	Br			7,2	43,2
	MgCl				≈ 36,0
	Br		4,0		43,5
	MgCl				34,0
	Br		4,4	4,4	
	(a) Br	44,4		8,0	45,6
	Br	44,8		8,1	45,9
	MgCl	≈ 38,0			≈ 38,0
	Br	43,6			43,6
	MgCl	36,0 ou 35,2			35,2 ou 36,0

TABLEAU N° 11 - Couplages J (en hertz) entre hydrogène et sélénium 77 dans les dérivés du sélénophène (en solution à 1 mole/l. dans le THF). (a) : solution à 1.mole/l. dans HMPT).

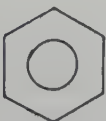
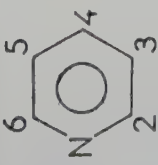
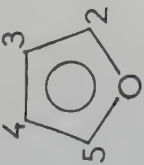
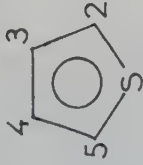
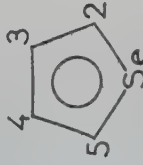
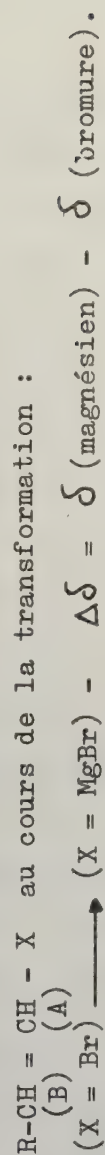
Formule	δ_2	δ_3	δ_4	δ_5	δ_6	J_{23}	J_{24}	J_{25}	J_{34}	J_{35}	J_{36}	J_{45}	J_{46}	J_{56}
	$\delta = 7,212$ $J_{ortho} = 7,54$ $J_{méta} = 1,37$ $J_{para} = 0,70$													
	8,588	7,257	7,657	7,257	8,588	4,85	1,85	1,0	7,65	1,35	1,0	7,65	1,85	4,85
	7,466	6,355	6,355	7,466		1,8	0,8	1,5	3,3	0,8		1,8		
	7,350	7,083	7,083	7,350		5,0	1,05	2,8	3,40	1,05		5,0		
	8,000	7,250	7,250	8,000		5,5	1,50	2,30	3,70	1,50		5,5		

TABLEAU N° 12 - Déplacements chimiques δ (en ppm par rapport au TMS) et couplages J (en hertz) des protons situés dans des cycles fondamentaux (en solution à 1 mole/litre dans le THF).

R	$\Delta\delta_A$	$\Delta\delta_B$
CH_3	- 0,188	0,507
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$	- 0,258	0,465
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	- 0,231	0,479
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	- 0,225	0,492
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2$	- 0,180	0,530

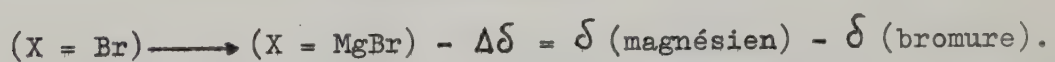
TABLEAU N° 13 - Variations des déplacements chimiques $\Delta\delta$ (en ppm) dans les dérivés de géométrie CIS et de formule générale



R	$\Delta\delta_A$	$\Delta\delta_B$
CH_3	0,126	- 0,179
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$	- 0,093	- 0,330
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	- 0,011	- 0,298
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	0,071	- 0,219
$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{CH}_2$	0,120	- 0,173
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{N} - \text{CH}_2$	- 0,080	- 0,390
C_6H_5	0,069	0,052

TABLEAU N° 14 - Variations des déplacements chimiques $\Delta\delta$
(en ppm) dans les dérivés de géométrie TRANS
et de formule générale $\text{R} - \underset{\text{(B)}}{\text{CH}} = \underset{\text{(A)}}{\text{CH}} - \text{X}$ au

cours de la transformation :



R	Transformation de X	$\Delta\delta_A$	$\Delta\delta_B$
D	1	0,150	- 0,210
	2	0,388	- 0,262
CH ₃	1	0,210	- 0,210
	2	0,462	- 0,230
Cl	1	0,090	- 0,300
	2	0,473	- 0,273
Br	1	0,160	- 0,290
	2	0,370	- 0,370
F	1	0,150	- 0,190
	2	0,360	- 0,210
(CH ₃) ₂ CH	1	0,150	- 0,010
OCH ₃	1	0,210	- 0,070
	2	0,400	- 0,110
SCH ₃	1	0,170	- 0,130

TABLEAU N° 15 - Variations de déplacements chimiques $\Delta\delta$
(en ppm) dans les dérivés de formule
générale R -  - X au cours des
transformations :

- 1) (X = Br) $\longrightarrow$ (X = MgBr) - $\Delta\delta = \delta$ (magnésien) - δ (bromure)
- 2) (X = D) $\longrightarrow$ (X = MgBr) - $\Delta\delta = \delta$ (magnésien) - δ (deutéérié)

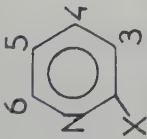
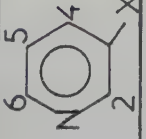
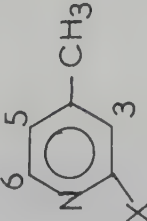
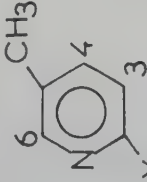
Formule	Transformation de X	$\Delta\delta_2$	$\Delta\delta_3$	$\Delta\delta_4$	$\Delta\delta_5$	$\Delta\delta_6$	$\Delta\delta_{CH_3}$
	1		0,296	- 0,219	- 0,253	0,236	
	2		0,513	- 0,307	- 0,257	- 0,031	
	1	0,150		0,009	- 0,508	- 0,407	
	1			- 0,271	- 0,190	0,315	0,183
	2			- 0,184	- 0,172	0,079	0,250
	1		0,378		- 0,013	0,270	- 0,100
	2		0,530		- 0,020	0,021	- 0,054
	1		0,252		- 0,238	0,247	- 0,033
	2		0,550		- 0,242	0,047	- 0,066

TABLEAU N° 16 - Variations de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (en ppm) dans les dérivés de la pyridine au cours des

transformations :



Formule	Transformation de X	$\Delta\delta_2$	$\Delta\delta_3$	$\Delta\delta_4$	$\Delta\delta_5$
	1		- 0,135	- 0,343	0,211
	2		- 0,117	- 0,282	0,228
	1		0,078	0,378	0,083
	2		0,038	0,137	0,021
	1	- 0,236		0,195	- 0,231
	2	- 0,302		0,083	- 0,279
	1		0,293	0,317	0,142
	2		0,258	0,045	0,066
	1	- 0,078		0,208	- 0,144
	2	- 0,204		0,124	- 0,232

TABLEAU N° 17 - Variations de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (en ppm) dans les dérivés monosubstitués du furanne, du thiophène et du sélénophène au cours des transformations :

- 1) $(X = Br) \longrightarrow (X = MgBr) - \Delta\delta = \delta \text{ (magnésien)} - \delta \text{ (bromure)}$
- 2) $(X = D) \longrightarrow (X = MgBr) - \Delta\delta = \delta \text{ (magnésien)} - \delta \text{ (deutéérié)}$

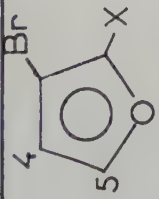
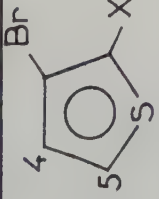
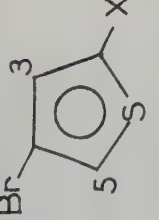
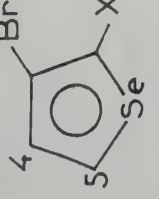
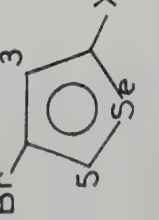
Formule	Transformation de X	$\Delta\delta_3$	$\Delta\delta_4$	$\Delta\delta_5$
	1		- 0,433	- 0,050
	2		- 0,383	0,026
	1		- 0,017	- 0,107
	2		- 0,060	0,006
	1	- 0,110		- 0,082
	2	- 0,051		- 0,035
	1		0,018	- 0,134
	2		- 0,033	- 0,021
	1	0,105		- 0,051
	2	0,175		- 0,004

TABLEAU N° 18 - Variations de déplacements chimiques $\Delta\delta$ (en ppm) dans les dérivés du furanne, du thiophène ou du sélénophène disubstitués en 2,3 ou en 2,4 au cours des transformations :

1) $(X = Br) \longrightarrow (X = MgBr) - \Delta\delta = \delta(\text{magnésien}) - \delta(\text{bromure})$

2) $(X = D) \longrightarrow (X = MgBr) - \Delta\delta = \delta(\text{magnésien}) - \delta(\text{deutéérié})$

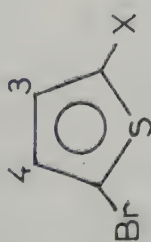
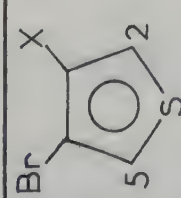
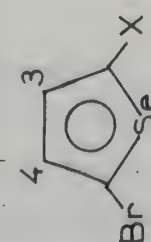
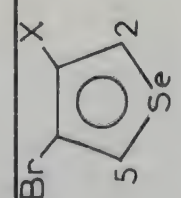
Formule	Transformation de X	$\Delta\delta_2$	$\Delta\delta_3$	$\Delta\delta_4$	$\Delta\delta_5$
	1		0,033 ou 0,008	0,008 ou 0,033	
	2		0,074 ou 0,049	-0,152 ou -0,127	
	1	-0,542 ou -0,509			-0,509 ou -0,542
	2	-0,361 ou -0,328			-0,310 ou -0,343
	1		0,125 ou 0,029	0,029 ou 0,125	
	2		0,180 ou 0,084	-0,153 ou -0,057	
	1	-0,428 ou -0,405			-0,405 ou -0,428
	2	-0,257 ou -0,234			-0,196 ou -0,219

TABLEAU N° 19 - Variations des déplacements chimiques $\Delta\delta$ (en ppm) dans les dérivés du thiophène ou du sélénophène disubstitués en 2,5 ou en 3,4 au cours des transformations :

- 1) $(X = Br) \longrightarrow (X = MgBr) - \Delta\delta = \delta$ (magnésien) - δ (bromure)
- 2) $(X = D) \longrightarrow (X = MgBr) - \Delta\delta = \delta$ (magnésien) - δ (deutéérié)

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - PREPARATION DES BROMURES VINyliQUES

a - Bromures linéaires alkylés

Ils sont préparés, selon la référence (26), par action du phénate de sodium sur le dibromo-1,2 alcane correspondant. Le mélange des bromo-1 et bromo-2 alcènes obtenus est ensuite séparé sur colonne à bande tournante NFT-50 (Nester-Faust).

b - Bromures linéaires arylés

Le β -bromo-styrène trans est commercial (FLUKA) ainsi que le diphényl-2,2 bromo-1 éthylène (SCHUCHARDT). Le bromo-1 méthyl-2 phényl-2 éthylène a été préparé, selon la référence (97), par action de la potasse alcoolique sur le dibromé-1,2 correspondant. Le bromo-1 méthyl-1 phényl-2 éthylène a été préparé, selon la référence (98), par action de la potasse alcoolique sur l'acide dibromé correspondant.

c - Bromures linéaires azotés

Ils sont préparés, selon la référence (77), par action de la diéthylamine sur le dibromo-1,3 propène ou sur le tribromo-1,2,3 méthyl-2 propane. La séparation des isomères est ensuite effectuée sur colonne à bande tournante Nester-Faust NFT 50.

d - Bromures benzéniques

Ces produits sont commerciaux (FLUKA). Le p-bromo-deutérobenzène est préparé par condensation de D_2O sur le monomagnésien du p-dibromobenzène (cf. 3).

e - Pyridines bromées

Ces produits sont commerciaux (FLUKA).

.../...

f - Picolines bromées

Elles sont préparées, selon la référence (78), par diazotation en milieu HBr des picolines aminées correspondantes qui sont commerciales (FLUKA).

g - Hétérocycles pentagonaux mono- ou dibromés

Ces dérivés nous ont été fournis par J. MOREL et C. PAULMIER, que nous remercions bien vivement. Leur synthèse a été décrite par ces auteurs dans les références (49), (99) et (81).

2 - PREPARATION DES ORGANOMAGNESIENS

a - Attaque directe du métal par le bromure

Nous avons utilisé le mode opératoire de H. NORMANT (8). Nous opérons sous courant d'argon à raison de 0,01 mole de magnésium pour 10 ml de solution. Le magnésien est généralement activé par le dibromoéthane. Nous avons préparé selon ce processus les magnésiens correspondant aux bromures linéaires et benzéniques. Les rendements sont quantitatifs, à l'exception des bromures linéaires azotés (77).

b - Réaction d'échange halogène-magnésium

Nous utilisons la réaction d'échange suivante :



Le magnésien du chlorure d'isopropyle est d'abord préparé selon le processus d'attaque directe décrit ci-dessus, puis la réaction d'échange est effectuée en ajoutant lentement le bromure à -25°C, en quantité égale au magnésien. A la fin de l'addition on laisse le mélange réactionnel revenir à la température ambiante et on agite le mélange une heure sous agitation douce. Nous avons préparé selon ce processus tous les magnésiens hétérocycliques (96). Dans le cas du magnésien de la bromo-3 pyridine, on observe en cours de réaction la cristallisation du magnésien, que l'on redissout par le minimum de HMPT anhydre (1 ml HMPT pour 0,01 mole de magnésien). Les rendements ont été évalués sur la base du carbure deutérié de condensation, et dépassent dans tous les cas 90 %.

.../...

c - Appareillage

L'appareillage utilisé pour la préparation des magnésiens ainsi que pour leur transvasement en vue de l'étude R.M.N. est décrit sur la figure 1. L'appareillage est entièrement sec et purgé par de l'argon. Le solvant utilisé (THF) est bidistillé sur sodium et stocké sur fils de sodium. Nous avons utilisé du magnésium de très haute pureté trisublimé sous vide.

3 - PREPARATION DES CARBURES DEUTERIÉS

Ils sont préparés par attaque de la solution magnésienne à 0°C avec une quantité stoechiométrique d'eau lourde D_2O . Il n'est pas nécessaire d'isoler le carbure obtenu, et sa solution dans le THF est directement étudiée en R.M.N.

4 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Les spectres ont été réalisés avec un appareil Varian A 60 A (60 MHz). La température de l'échantillon est maintenue à 42°C sauf dans des mesures de cinétique. Le TMS a été utilisé en repère interne, sauf pour les magnésiens. Dans ce cas on a pris pour référence la raie la plus haute du spectre des protons β du THF (située à 104,5 Hz du TMS). Les spectres ont été soigneusement calibrés par bandes latérales. Les raies correspondant à l'organomagnésien sont aisément identifiées par comparaison avec le spectre du carbure deutérié correspondant. Les analyses spectrales ABX_3 , ABX_2 ou ABC ont été réalisées à l'aide du programme LACON (33).

C H A P I T R E 2

 ETUDE DE LA STEREOSPECIFICITE DE LA REACTION DE NORMANT

Le problème de la stéréospécificité de la réaction de H. NORMANT (8), conduisant au sein du THF d'un bromure vinylique de formule générale $R - CH = CH - Br$ à l'organomagnésien $R - CH = CH - MgBr$ par attaque directe du bromure sur le magnésium métal a été abordé dès 1956 par H. NORMANT et P. MAITTE (50). Ces auteurs étudièrent la structure des composés de départ (bromures) et de condensation (acides). Il est cependant important de savoir quelle peut être la géométrie de l'organomagnésien en solution dans le THF, issu d'un bromure stériquement pur (cis ou trans). L'étude physico-chimique des magnésiens en solution soulève cependant de délicats problèmes de conditionnement, et ces difficultés expliquent sans doute pourquoi les travaux entrepris jusqu'ici ont été effectués en considérant non pas la géométrie de l'organomagnésien lui-même, mais celle de produits de condensation. Ainsi H. NORMANT et P. MAITTE ont étudié les acides obtenus par carbonatation du magnésien par CO_2 . De leur côté YOSHINO et ses collaborateurs (51) (52) étudièrent par R.M.N. les styrènes deutériés de formule générale $C_6H_5-CH=CHD$, issus de l'hydrolyse par D_2O des magnésiens du β -bromostyrène cis ou trans. Ces différents travaux conclurent à la stéréospécificité totale de la réaction de NORMANT.

G.J. MARTIN et M.L. MARTIN (9 ter) entreprirent alors une étude directe par R.M.N. de l'organomagnésien issu du bromo-1 propène et du bromo-1 hexène et firent apparaître une rétention partielle de la configuration au niveau du magnésien. Par contre,

.../...

simultanément, NESMEYANOV et ses collaborateurs (53) publiaient une étude basée sur l'observation en infrarouge des organomagnésiens du bromo-1 propène cis et trans et concluaient à une stéréospécificité totale de la réaction. Dans une étude critique des réactions magnésiennes, SEYFERTH (54) relève la contradiction existant entre ces travaux. Nous avons alors entrepris une étude plus approfondie du problème de la stéréospécificité de la réaction de NORMANT et présentons ici l'ensemble de nos résultats concernant ce problème. Ces résultats, publiés récemment (16) et obtenus au laboratoire en collaboration avec N. NAULET, permettent de confirmer les travaux de G.J. MARTIN et M.L. MARTIN en concluant à une diminution de la pureté stérique du réactif de NORMANT lors de sa formation, et autorisent l'élaboration d'une hypothèse intéressante (cf chapitre 4) concernant le mécanisme de formation de l'organomagnésien par attaque directe sur le métal.

2.1 - SYNTHESE ET DOSAGE DES ORGANOMAGNESIENS ET DES BROMURES DE DEPART

L'étude de la stéréospécificité de la réaction de NORMANT a été effectuée sur une série de bromures éthyléniques à chaîne ouverte, de formule générale $R - CH = CH - Br$, dont nous avons donné précédemment les paramètres R.M.N. dans les tableaux 1, 2 et 3. La synthèse de ces bromures, ainsi que celle des magnésiens $R - CH = CH - MgBr$ et des alcools de condensation $R - CH = CH - CHOH - CH_2 - CH_3$, sera décrite en partie expérimentale. Nous indiquerons simplement ici que la synthèse des magnésiens s'effectue à température et à dilution constantes (50°C - solution à 1 mole/litre de THF). Nous avons d'autre part choisi de préparer des alcools de condensation plutôt que des acides car leur stabilité est très bonne, ils ne s'isomérisent pas dans les conditions utilisées et leur préparation à très petite échelle est plus aisée.

Nous décrirons également en partie expérimentale le mode de séparation utilisé pour obtenir les isomères cis et trans des bromures à une pureté stérique au moins égale à 99 %.

.../...

Le dosage des organomagnésiens obtenus en solution s'effectue par simple intégration des signaux relatifs à chaque isomère en R.M.N. Nous avons représenté en figure 2 le dosage de la solution magnésienne issue du bromo-1 butène-1 cis (spectre inférieur) ou du bromo-1 butène-1 trans (spectre supérieur) en indiquant dans chaque cas le résultat du dosage par intégration (précision = $\pm 2 \%$).

De même les alcools préparés par condensation d'un composé carbonylé sur le magnésien sont dosés en intégrant les signaux des protons X en α de la fonction alcool dans la formule générale $R - CH = CH - \underset{\text{OH}}{\overset{\text{(X)}}{\text{CH}}} - CH_2 - CH_3$. Les isomères des alcools de cette série sont aisément identifiés, car des études de R.M.N. effectuées au laboratoire sur ces produits (31) ont montré que l'on observait toujours un déplacement chimique du proton X plus important pour le dérivé cis, selon la relation :

$$\delta_X (\text{cis}) - \delta_X (\text{trans}) = 0,4 \text{ à } 0,5 \text{ ppm}$$

Nous avons représenté en figure 3 l'intégration des spectres R.M.N., au niveau des protons X, des alcools de condensation du propanal sur les solutions magnésiennes issues du bromo-1 butène-1 cis ou trans.

Les exemples illustrés par les figures 2 et 3 montrent qu'il a été possible, partant d'un bromure stériquement pur, d'observer en R.M.N., méthode particulièrement appropriée pour l'étude de l'isomérisie cis-trans, et de doser avec une bonne précision la répartition stérique au niveau à la fois de l'organomagnésien lui-même et du produit de condensation.

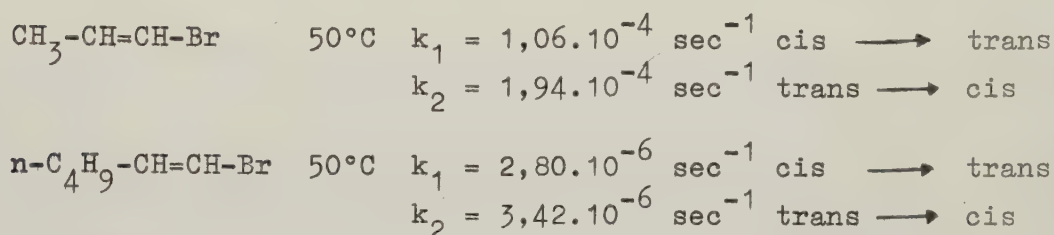
2.2 - PRESENTATION DES RESULTATS

2.2.1 - Stabilité configurationnelle des bromures

Des études préalables concernant la stabilité des bromures utilisés avaient été effectuées au laboratoire par N. NAULET (26). Il ressort de ce travail

que la vitesse d'isomérisation des bromures purs à 50°C, soit à la température utilisée pour la synthèse magnésienne, est d'autant plus rapide que le bromure considéré est moins lourd, aussi bien pour une isomérisation $\text{cis} \longrightarrow \text{trans}$ que dans le sens inverse.

Ainsi, on note les valeurs ci-dessous pour les constantes de vitesse k :



Nous avons vérifié d'autre part que les bromures cis ou trans purs ne s'isomérisaient pas si on les place exactement dans les conditions de la synthèse magnésienne, c'est-à-dire en solution dans le T.H.F. à 1 mole par litre de solvant, à 50°C pendant cinq à six heures. Nous n'avons jamais observé de variations supérieures à $\pm 1\%$ de la pureté stérique de bromures placés dans de telles conditions.

Enfin, il faut noter que deux bromures de la série n'existent que sous la forme trans , l'isomère cis étant très instable et conduisant à l'alcyne d'élimination. Il s'agit de $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH=CH-Br}$ et $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH=CH-Br}$.

2.2.2 - Stabilité configurationnelle des organomagnésiens

Nous verrons ultérieurement (chapitre 3) que les magnésiens, une fois formés, sont stériquement très stables et ne s'isomérisent plus, même en faisant varier la température.

.../...

2.3 - DISCUSSION DES RESULTATS : STEREOSPECIFICITE DE LA REACTION MAGNESIENNE

Nous avons rassemblé dans les tableaux 20 et 21 les résultats des dosages R.M.N. concernant les magnésiens et les alcools synthétisés en partant de bromures cis purs (Tableau 20) ou trans purs (Tableau 21), de formule générale $R - CH = CH - Br$. L'observation des résultats indiqués dans ces deux tableaux nous conduit aux constatations suivantes :

- a - La réaction de NORMANT conduisant d'un bromure éthylénique stériquement pur à son dérivé organomagnésien n'est jamais totalement stéréospécifique, puisque la rétention de configuration varie de 90 % dans le cas le plus favorable du bromo-1 propène cis, à 60 % dans le cas le plus défavorable du bromo-1 hexène-1 trans.
- b - La rétention de configuration est toujours plus accentuée, pour un bromure donné, lorsque l'on part de l'isomère cis que lorsque l'on part de l'isomère trans. Ainsi, dans le cas du n-bromo-1 hexène-1, l'isomère cis conduit à un magnésien cis à 85 %, tandis que l'isomère trans conduit à un magnésien trans à 60 %.
- c - Pour les deux séries d'isomères cis et trans, la rétention de configuration décroît assez régulièrement avec la condensation en carbone du radical R. Cependant, lorsque le radical R contient un atome d'azote ($R = (C_2H_5)_2NCH_2$), cette règle ne semble pas vérifiée car la rétention de configuration observée alors, (80 %), est la même, quelle que soit la géométrie du bromure ; ce comportement rapprocherait l'amine bromée du bromo-1 propène, et non du bromo-1 hexène comme la condensation en carbone aurait pu le laisser supposer. A ce sujet, il convient de remarquer que dans le cas d'une amine bromée analogue dont l'un des protons éthyléniques est substitué par un groupement CH_3 , soit $(CH_3CH_2)_2N-C(CH_3)=CHBr$, on obtient des résultats comparables à ceux obtenus pour l'amine non substituée (80 % de rétention de configuration en passant du bromure au magnésien, que l'on parte du bromure cis ou trans pur).

.../...

R	R'	R''	Bromure A = Br	Magnésien A = Mg Br	Alcool A = CHO ₂ H-CH ₂ -CH ₃
H	H	H	99 %	90 %	88 %
CH ₃	H	H	99 %	90 %	90 %
CH ₃ - CH ₂	H	H	99 %	88 %	85 %
CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	H	H	99 %	85 %	85 %
(CH ₃) ₂ CH	H	H	99 %	86 %	85 %
(CH ₃ CH ₂) ₂ N	H	H	99 %	90 %	(a)

TABLEAU N° 20 - Rétention de configuration dans les synthèses au départ de bromures $\text{CIS } \begin{matrix} \text{R} \\ \text{R}' \end{matrix} \text{C} = \text{CH} - \text{A}$ (A = Br). Le résultat expérimental relatif à un bromure est obtenu en prenant la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions. (a) : donne lieu à des transpositions (34).

R	R'	R''	Bromure A = Br	Magnésien A = Mg Br	Alcool A = $\text{CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$
H	H	H	99 %	80 %	80 %
CH_3	H	H	99 %	70 %	70 %
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2$	H	H	99 %	65 %	65 %
CH_3	CH_3	H	100 %	68 %	67 %
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2$	H	H	99 %	60 %	58 %
$(\text{CH}_3)_2 \text{CH}$	H	H	99 %	62 %	60 %
CH_3	CH_3	CH_3	100 %	62 %	62 %
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2 \text{N}$	H	H	99 %	80 %	(a)

TABLEAU N° 21 - Rétention de configuration dans les synthèses au départ de bromures $\text{TRANS} \begin{matrix} \text{R} & \text{R}' \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & \text{C-CH=CH-A} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}'' & \end{matrix}$

(A = Br). Le résultat expérimental relatif à un bromure est obtenu en prenant la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions. (a) : donne lieu à des transpositions (34).

d - Enfin, il faut noter que la rétention de configuration est excellente dans tous les cas (y compris celui de l'amine substituée indiquée ci-dessus) lors du passage du dérivé organomagnésien à l'alcool de condensation par l'intermédiaire du propanal.

Des résultats précédents, il ressort que les constatations faites en 1966 par G. MARTIN et M.L. MARTIN (9 ter) sont confirmées. Nous utiliserons ultérieurement (chapitre 4) les remarques que nous venons de faire lorsque nous discuterons le mécanisme de formation des organomagnésiens de NORMANT.

Cependant, il serait intéressant d'envisager une modification des conditions expérimentales pour tenter de préparer des magnésiens vinyliques de configuration pure. Cette méthode éviterait le passage par les métalliques plus lourds (Hg, Sn etc...) (22). Il faut bien noter en outre que la méthode de SEYFERTH ne semble pas avoir été généralisée aux motifs $R-CH = CH-M$ (R variable) et il n'est pas évident que la stéréospécificité mise en évidence pour $R = CH_3$ soit conservée dans les autres cas.

Les tentatives que nous avons effectuées pour améliorer la pureté stérique des magnésiens vinyliques n'ont pas encore abouti.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - PREPARATION DES BROMURES VINyliQUES

cf. chapitre 1 - Partie expérimentale 1 -

2 - SEPARATION DES STEREOISOMERES - CARACTERISATION - DOSAGE

cf. Chapitre 1 - Partie expérimentale 1.

Les bromures linéaires sont séparés sur colonne à bande tournante NFT 50, et le dosage s'effectue sans difficulté par chromatographie en phase vapeur pour les bromures alkylés, ou par R.M.N. pour les bromures azotés (26) (16).

3 - PREPARATION DES ORGANOMAGNESIENS

Les magnésiens sont préparés selon le processus classique d'attaque directe du bromure sur le métal (cf. chapitre 1 - Partie expérimentale 2a). La réaction est effectuée à température constante (50°C) à raison de 0,01 mole de bromure pour 10 ml de solvant (THF). La durée totale de la réaction atteint 2 à 3 heures.

4 - PREPARATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES

Ils sont préparés, selon la référence (16), par condensation du propanal sur l'organomagnésien à 0°C. L'alcoolate obtenu est hydrolysé à froid. Extrait à l'éther, l'alcool obtenu est dosé par R.M.N. après séparation en chromatographie en phase vapeur (SE 30).

5 - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Cf. Chapitre 1 - Partie expérimentale 4.

CHAPITRE 3

ETUDE THERMODYNAMIQUE ET CINETIQUE DES ORGANOMAGNESIENS VINyliQUES

Dans la troisième partie de notre travail, nous avons examiné par R.M.N. certains aspects cinétiques et thermodynamiques du comportement des organomagnésiens. Nous avons abordé cette étude sous trois angles différents :

- a - Tout d'abord nous rendrons compte de la stabilité configurationnelle des isomères géométriques des magnésiens linéaires $R-CH = CH-Mg Br$, en exposant les résultats d'une étude effectuée en fonction de la température.
- b - Dans un second paragraphe, nous exposerons le résultat de nos travaux concernant la cinétique de formation des magnésiens hétérocycliques (dérivés de la pyridine, du furanne, du thiophène ou du sélénophène) au cours de la réaction d'échange entre le bromure hétérocyclique correspondant et le magnésien du chlorure d'isopropyle.
- c - Enfin, nous discuterons l'existence en solution THF des formes mixtes et symétriques des magnésiens vinyliques fonctionnels par la mise en évidence de l'équilibre de SCHLENK, par R.M.N. à basse température.

.../...

3.1 - STABILITE DES MAGNESIENS VINyliQUES

Nous avons déjà présenté dans le chapitre 2 nos résultats sur la stéréospécificité de la réaction conduisant d'un bromure vinylique $R-CH=CHBr$ à son magnésien $R-CH=CH-MgBr$ dans des conditions expérimentales précises pour toute une série de bromures. En vue de la discussion que nous présenterons dans le chapitre suivant sur le mécanisme de formation des magnésiens, nous indiquerons ici les résultats relatifs à la stabilité configurationnelle de l'organomagnésien.

En effet, on peut penser que le dérivé organomagnésien formé à partir d'un bromure cis, ou d'un bromure trans, est capable de s'équilibrer, à une température donnée, pour conduire plus ou moins rapidement à la même solution magnésienne.

La perte de stéréospécificité de la réaction de NORMANT pourrait alors être imputée à une isomérisation du magnésien après sa formation. Un tel phénomène d'équilibration des magnésiens a d'ailleurs été noté dans la littérature ; on peut citer à cet égard les travaux de KRIEGHOFF et COWAN (55) ou ceux de JENSEN et NAKAMAYE (56) sur les magnésiens du chlorure d'endo- et d'exo-norbornyle.

Afin de préciser ce point important, nous avons examiné successivement l'influence du temps et de la température sur les magnésiens formés à partir des bromures cis ou trans :

a - Stabilité des magnésiens en fonction du temps

Nous avons tout d'abord maintenu les magnésiens à la température habituelle de leur synthèse ($50^{\circ}C$) dans un bain thermostaté à l'abri de la lumière pendant une semaine, et avons vérifié leur pureté stérique par R.M.N. à des intervalles réguliers et à la même température. Nous n'avons noté aucune variation du rapport de pourcentage cis/trans dans les solutions étudiées, quelle que soit la structure de la solution initiale. Le magnésien se transforme lentement en produit de duplication, mais cette réaction secondaire laisse inchangé le rapport stérique de la solution.

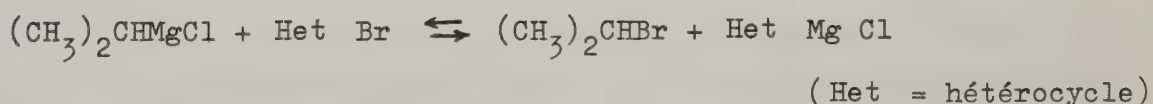
b - Stabilité des magnésiens en fonction de la température :

Nous avons également effectué une étude du magnésien formé dans une gamme de température relativement importante ($-20^{\circ}\text{C} \rightarrow +60^{\circ}\text{C}$). Cette gamme est en fait limitée par les températures d'ébullition du THF et la cristallisation de l'organomagnésien. Dans ces conditions nous n'avons jamais noté de variation dans la composition cis-trans de la solution magnésienne même si l'expérience est poursuivie plus d'une semaine.

Il ressort clairement des constatations exposées ci-dessus que le motif vinylique de l'organomagnésien possède une configuration stable et ne donne lieu à aucune équilibration ultérieure. Nous reviendrons sur cette remarque dans le chapitre 4.

3.2 - CINETIQUE DE LA FORMATION DE MAGNESIENS HETEROCYCLIQUES PAR ECHANGE

Nous avons étudié la vitesse de substitution du brome d'un bromure hétérocyclique par un groupe MgCl issu du chlorure d'isopropylmagnésium selon le processus d'échange suivant :



Cette réaction d'échange halogène-magnésium est de plus en plus utilisée pour la synthèse d'organomagnésiens qu'on ne peut préparer par attaque directe du magnésium métal. Nous l'avons utilisée avec succès lors de la préparation des magnésiens de la série du furanne, thiophène, sélénophène et pyridine. Des réactions similaires d'échange halogène-lithium ont été décrites (92).

.../...

3.2.1 - Résultats des mesures cinétiques

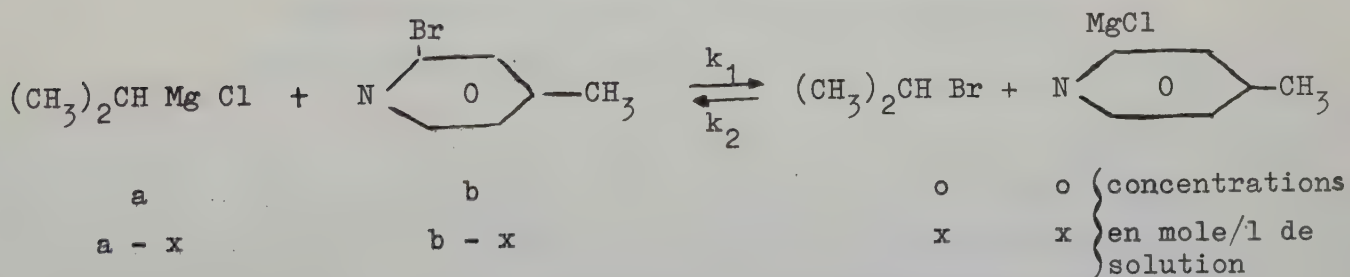
Toutes les cinétiques ont été étudiées par RMN car cette technique est particulièrement bien adaptée à l'étude des intermédiaires instables. Nous décrirons en partie expérimentale la technique utilisée mais il convient de noter ici que la méthode d'étude impose plusieurs contraintes.

- La réaction examinée doit être relativement lente pour qu'elle puisse être suivie par intégrations successives des entités en présence, à différentes températures. Le temps de demi réaction doit au moins être de l'ordre de 3 à 4 minutes.
- Les déplacements chimiques de l'organomagnésien considéré doivent être suffisamment différents de ceux des protons du bromure correspondant, afin de permettre une bonne intégration relative.

Nous avons donc choisi en premier lieu d'étudier la cinétique de formation du magnésien de la méthyl-4 bromo-2 pyridine et nous comparerons ensuite les vitesses relatives de formation des dérivés magnésiens des autres hétérocycles.

Nous avons étudié la cinétique de l'échange en considérant qu'il s'agissait d'une réaction équilibrée et d'ordre 2 dans les deux sens.

L'équation de vitesse s'écrit alors :



.../...

$$v = \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) (b - x) - k_2 x^2 \quad \text{avec } K = \frac{k_1}{k_2} = \text{constante d'équilibre}$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[(a - x) (b - x) - \frac{x^2}{K} \right]$$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \left[x^2 \left(\frac{K-1}{K} \right) - (a+b)x + ab \right]$$

$$= k_1 (x - x_1) (x - x_2) \equiv k_1 (\alpha x^2 + \beta x + \gamma)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{K-1}{K} \quad \beta = -(a+b) \quad \gamma = ab \quad \Delta = \beta^2 - 4\alpha\gamma$$

$$\text{soit } x_1 : \frac{-\beta + \Delta^{\frac{1}{2}}}{2\alpha} \quad x_2 : \frac{-\beta - \Delta^{\frac{1}{2}}}{2\alpha}$$

$$k_1 dt = \frac{dx}{(x-x_1)(x-x_2)} = \frac{A}{x-x_1} + \frac{B}{x-x_2}$$

$$\text{avec } A = -B = \frac{1}{x_1 - x_2} = \alpha \cdot \Delta^{-\frac{1}{2}}$$

$$k_1 dt = \alpha \cdot \Delta^{-\frac{1}{2}} \frac{dx}{x-x_1} - \alpha \cdot \Delta^{-\frac{1}{2}} \frac{dx}{x-x_2}$$

$$k_1 t = \frac{\alpha}{\Delta^{\frac{1}{2}}} \text{Log} \frac{x-x_1}{x-x_2} + \text{Cte}$$

Pour chaque température considérée, la droite $\text{Log} \frac{x-x_1}{x-x_2} = f(t)$ conduit à k_1 (constante de vitesse) par mesure de la pente.

Nous avons étudié la réaction d'échange à trois températures : 14°C, 20°C et 42°C, et nous indiquerons en partie expérimentale les paramètres expérimentaux (concentrations de départ a et b en moles/litre, constantes d'équilibre K).

Nous avons représenté sur la figure 10 les droites $\text{Log} \frac{x-x_1}{x-x_2} = f(t)$ obtenues pour les trois températures considérées en éliminant les premiers points pour lesquels l'intégration des substances en présence

.../...

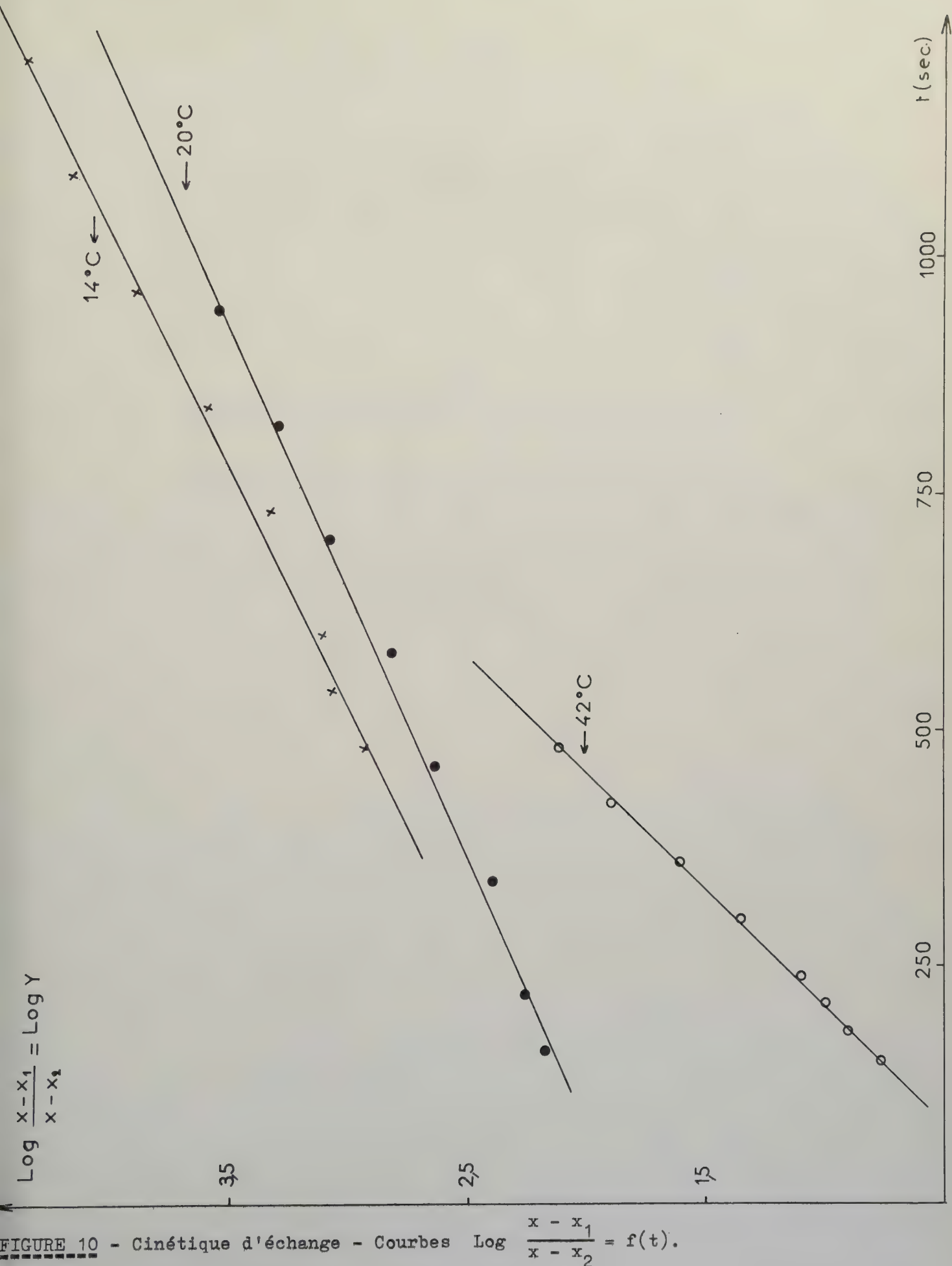
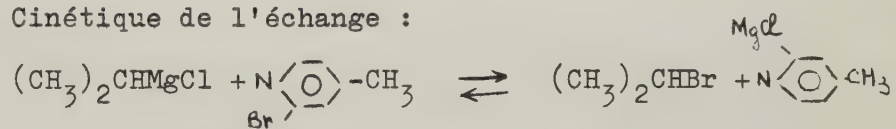


FIGURE 10 - Cinétique d'échange - Courbes $\text{Log } \frac{x-x_1}{x-x_2} = f(t)$.

Température : T	Constante de vitesse : k	Constante d'équilibre : K
287	$1,6 \cdot 10^{-4}$	1,34
293	$3,8 \cdot 10^{-4}$	3,86
315	$4,4 \cdot 10^{-3}$	29,8

TABLEAU N° 22 - Cinétique de l'échange :



T en degrés Kelvin; k en mole.litre⁻¹.seconde⁻¹

K sans dimension.

est trop imprécise. Les constantes de vitesse k_1 sont indiquées dans le tableau 22.

Les valeurs obtenues pour les constantes de vitesse k permettent d'obtenir l'énergie d'activation E_a de l'échange d'après l'équation d'Arrhénius :

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2,3 RT} .$$

La droite $\log k = f(\frac{1}{T})$ représentée en figure 11 nous a permis de mesurer les deux valeurs suivantes :

$$E_a = 17 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

$$A = 0,23 \cdot 10^{-10} \text{ mole.l}^{-1}.\text{sec}^{-1} \text{ (facteur de fréquence)}$$

Nous avons d'autre part, à partir des valeurs de la constante d'équilibre K (tableau 22) mesurée aux trois températures, calculé l'enthalpie ΔH pour l'équilibre considéré au moyen de la formule

$$\log K = - \frac{\Delta H}{2,3 RT} + \text{constante}$$

La droite $\log K = f(\frac{1}{T})$ représentée en figure 12 nous a permis de mesurer :

$$\Delta H = + 14 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Compte tenu de la faible valeur de l'enthalpie libre de la réaction d'échange ($\Delta G = - 0,17$ à $- 2,14$ kcal.mole⁻¹) dans la gamme de température étudiée, la variation d'entropie doit être fortement positive dans le sens de la formation du magnésien hétérocyclique ($\Delta S + 45$ à $+ 50$ u.e.).

A notre connaissance, les paramètres thermodynamiques ou d'activation n'avaient jamais été obtenus dans la littérature pour des réactions d'échange de ce type. Ces résultats peuvent donc être intéressants et servir de points de comparaison dans une discussion sur la structure et la génèse des organomagnésiens.

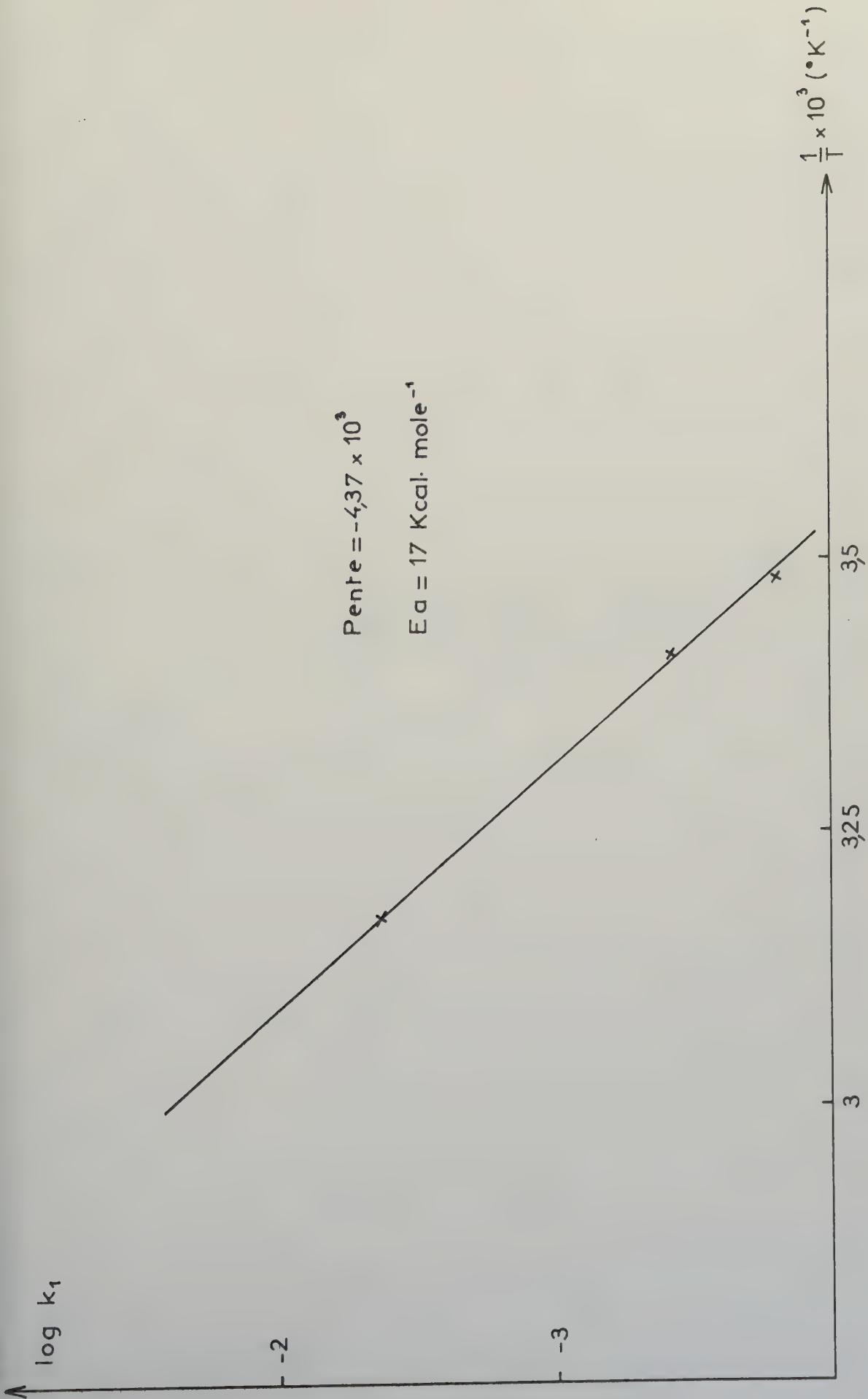


FIGURE 11 - Cinétique d'échange - Courbe $\log k_1 = f(1/T)$.

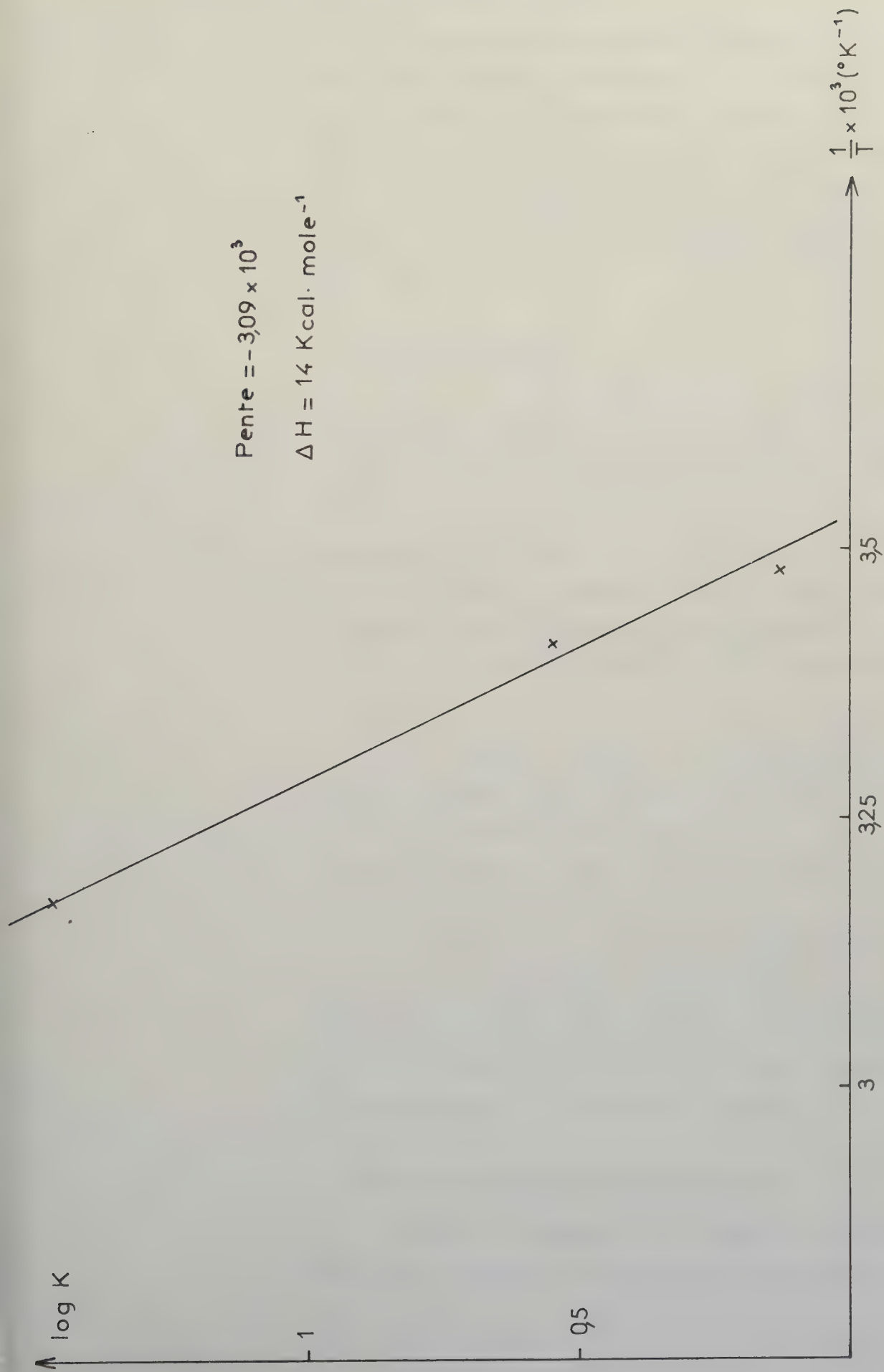


FIGURE 12 - Cinétique d'échange - Courbe $\log K = f(1/T)$.

3.2.2 - Discussion des résultats

Nous n'avons pas été en mesure, pour des raisons techniques indiquées précédemment, de renouveler sur les autres bromures hétérocycliques étudiés les calculs cinétiques effectués sur la bromo-2 méthyl-4 pyridine. Nous nous sommes donc bornés à des considérations qualitatives et avons classé les hétérocycles en fonction de la vitesse apparente de leur réaction d'échange avec $(\text{CH}_3)_2\text{CH Mg Cl}$.

a - Série pyridinique

- La bromo-2 méthyl-6 pyridine ne réagit pas avec le magnésien saturé car nous n'avons jamais obtenu le magnésien hétérocyclique correspondant.
- La bromo-3 pyridine et la bromo-2 méthyl-3 pyridine ont une cinétique d'échange sensiblement plus lente que celle de la bromo-2 méthyl-4 pyridine.
 $k_1 \simeq 3 \cdot 10^{-3} \text{ mole.l}^{-1} \cdot \text{sec.}^{-1}$ à 315°K (valeur estimée).
- La bromo-2 pyridine, la bromo-2 méthyl-4 pyridine et la bromo-2-méthyl-5 pyridine ont également une cinétique nettement plus rapide car la réaction est totale à 40°C, en quinze minutes environ.
 $k_1 \simeq 10^{-2} \text{ mole.l}^{-1} \cdot \text{sec.}^{-1}$ à 315°K (valeur estimée).

Il semble donc que pour les pyridines, la position 2 soit plus réactive que la position 3. L'effet stérique du méthyle semble ralentir l'échange dans le cas de la bromo-2 méthyl-3 pyridine. Il est probable que ce sont des effets électroniques qui empêchent la bromo-2 méthyl-6 pyridine de réagir.

b - Série des hétérocycles pentagonaux

En ce qui concerne les hétérocycles pentagonaux dérivés du furanne, du thiophène ou du sélénophène, nous

avons constaté généralement que les réactions effectuées à 40°C sont instantanées et violentes, particulièrement pour les dérivés monosubstitués en 2. La position 3 est cependant moins réactive car les hétérocycles dibromés en 2,3 conduisent toujours au monomagnésien en 2 possédant un atome de brome en 3. Pour une même position de l'halogène échangé, il semble que le furanne soit moins actif que le thiophène, lequel est légèrement moins actif que le sélénophène. Ces constatations sont en accord avec des résultats publiés par MAGDESIEVA (48) concernant les vitesses d'échange $H \rightarrow D$ dans ces dérivés.

Il faut noter que nous avons essayé d'observer une cinétique d'échange par RMN dans le cas des hétérocycles dibromés en 2,3 ou 2,4 en effectuant la réaction à -50°C dans le spectrographe R.M.N. A cette température, cependant, la réaction est encore très rapide puisque le monomagnésien semble s'être totalement formé au bout de quinze secondes. Les hétérocycles pentagonaux sont donc particulièrement réactifs, et leur constante de vitesse de formation peut être estimée à 1 ou $10.l.mole^{-1}.sec.^{-1}$ à 315°K.

Notons également que la réaction d'échange ne semble pas avoir lieu avec les bromures linéaires ou benzéniques. Ces bromures conduisent aux magnésiens correspondants uniquement par attaque directe du magnésium.

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - PREPARATION DE $(CH_3)_2CH Mg Cl$

Le magnésien du chlorure d'isopropyle est préparé selon le processus classique d'attaque directe du chlorure sur le métal. Ce magnésien est ensuite dosé par acidimétrie et introduit dans le tube R.M.N. à l'aide de l'appareillage déjà décrit (Figure 1). On effectue alors un second dosage par intégration R.M.N. des signaux relatifs aux protons β du THF et aux méthyles du magnésien. On connaît ainsi la concentration (a) de $(CH_3)_2CH Mg Cl$ en moles par litre.

2 - MESURES CINETIQUES

Le magnésien est alors maintenu dans la sonde du spectrographe R.M.N. à une température donnée et contrôlée. Au moyen d'aiguilles de téflon reliées à une valve Hamilton à trois voies, une quantité choisie de bromure est introduite sous un courant d'argon sec (Figure 13). La cinétique est alors suivie par R.M.N., en intégrant les signaux relatifs au bromure hétérocyclique de concentration décroissante et au magnésien hétérocyclique dont la concentration augmente régulièrement (Figure 14). La concentration initiale du bromure (b) est mesurée par intégration à la fin de la cinétique des signaux du magnésien formé et de ceux du bromure résiduel, le solvant THF servant de référence interne. La constante d'équilibre K à la température considérée est calculée de la même manière à partir des mesures d'intégration.

.../...

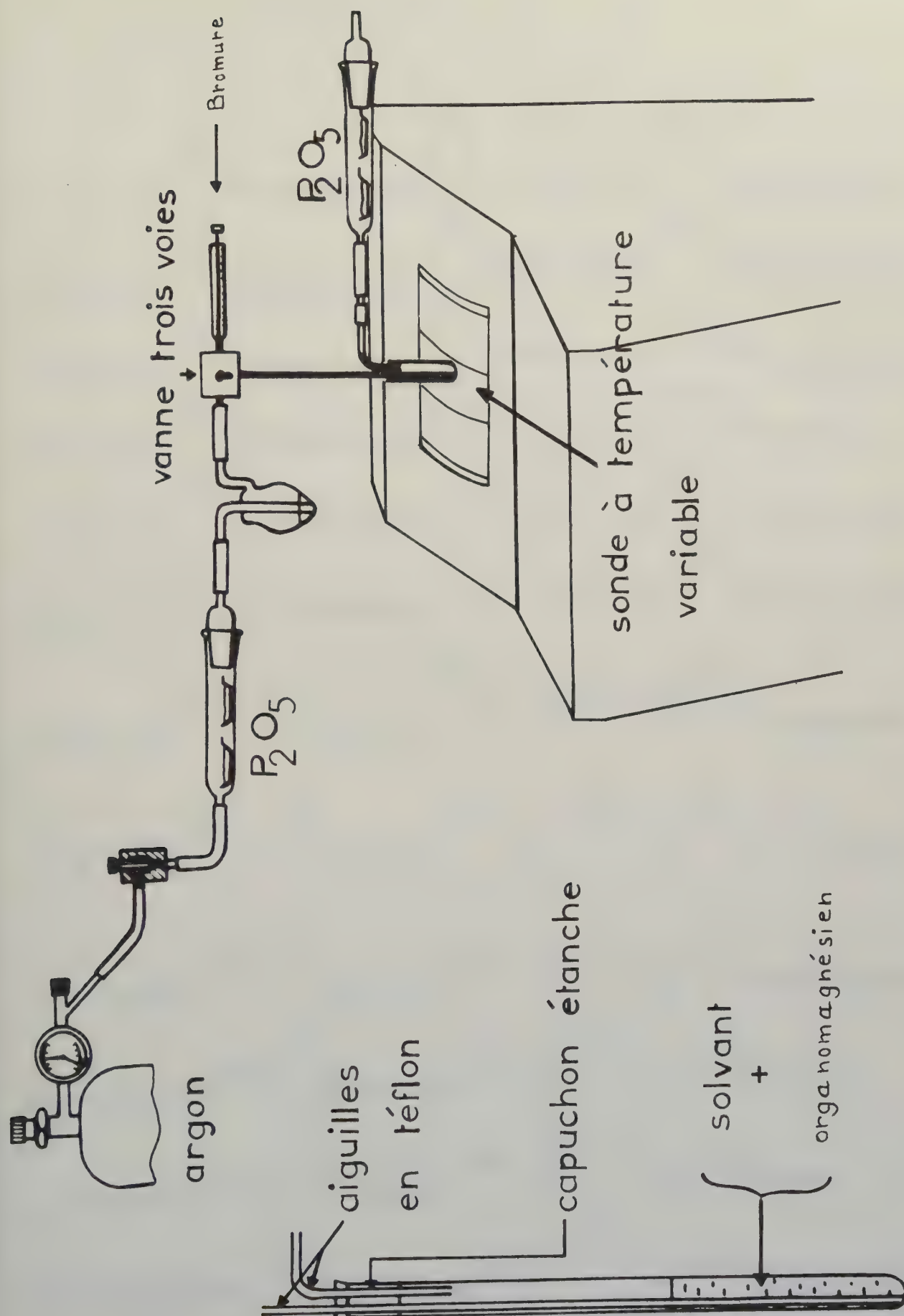


FIGURE 13 — CINETIQUES — APPAREILLAGE RMN —

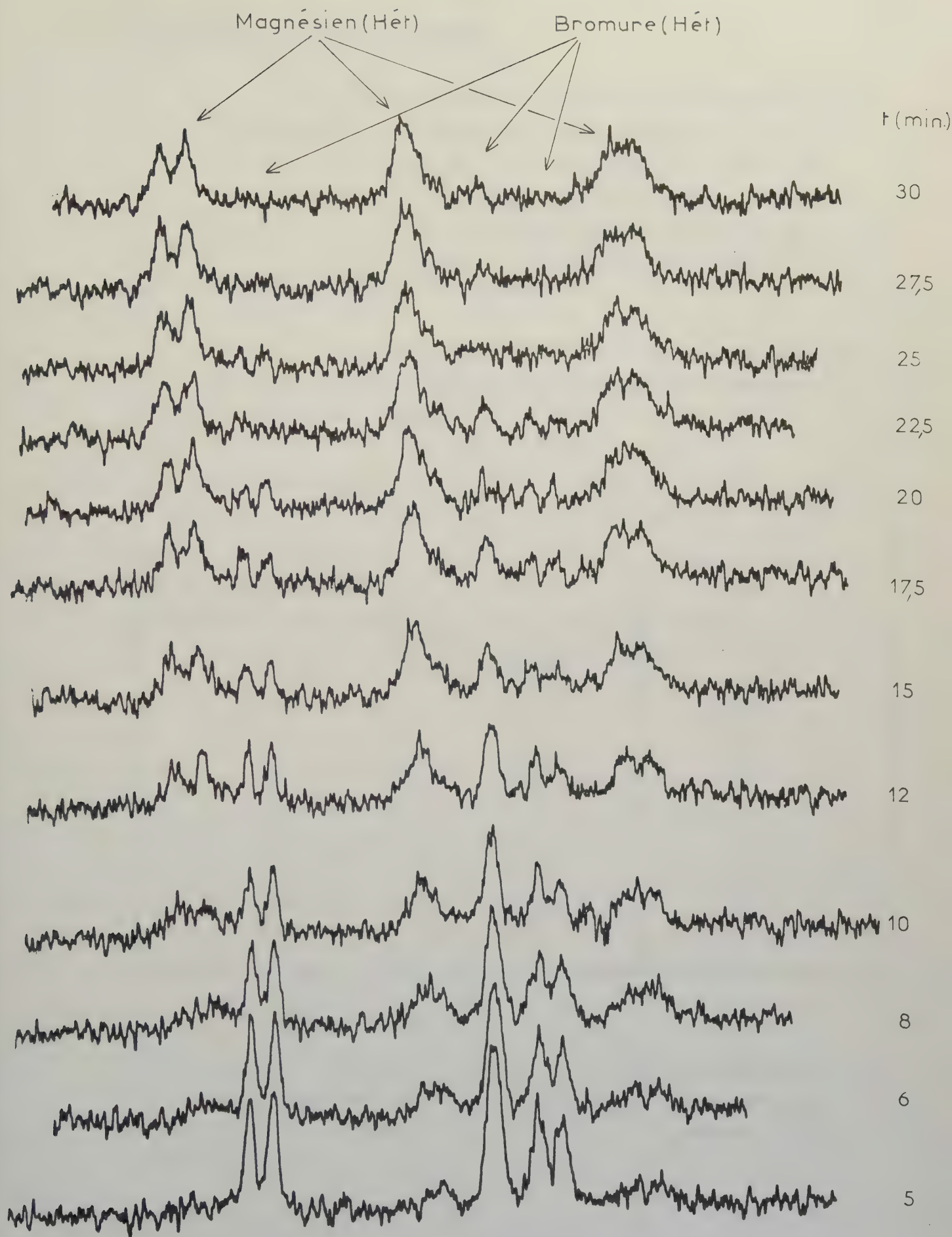
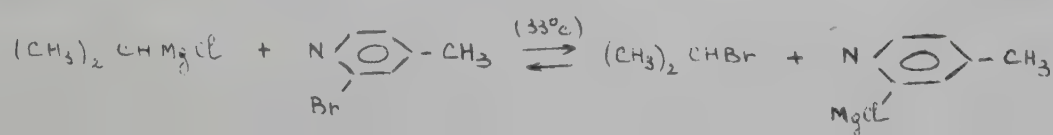


FIGURE 14 - Spectre R.M.N., en fonction du temps t, de la réaction d'échange :



3 - CALCUL DES CONSTANTES DE VITESSE

L'échange équilibré d'ordre 2 correspondant à l'équation présentée précédemment a été programmé sur IBM 1130*. Sur la base de 10 à 15 valeurs de x , les quantités $\text{Log } Y$ sont obtenues pour les valeurs du temps t correspondantes, ainsi que le facteur $\Delta^{\frac{1}{2}}$. La pente de la droite $\text{Log } Y = f(t)$, soit $\frac{\Delta^{\frac{1}{2}}}{\alpha} \cdot k_1$, donne la constante de vitesse k_1 à la température T considérée, après traitement aux moindres carrés.

Nous donnons ci-dessous le tableau 23 correspondant à la cinétique d'échange de la bromo-2 méthyl-4 pyridine, effectuée à 42°C (cf. figure 10).

$a = 2,000 \quad b = 1,32 \quad x_{\text{éq.}} = 1,25 \text{ mole.l}^{-1} \quad \Delta^{\frac{1}{2}} = 0,9039$		
% de magnésien formé	Log Y	t(mn)
14	0,63	1,5
23	0,685	1,75
33,5	0,77	2,5
46,5	0,90	3,0
52,5	0,98	3,5
60	1,11	4
70,5	1,37	5
77,5	1,63	6
82,5	1,90	7
85	2,12	8

* Nous donnons ci-dessous le listing du programme correspondant à la réaction équilibrée d'ordre 2. Dans le cas d'une réaction $A + B \rightleftharpoons C$, le listing du programme a été présenté dans la référence (93).

LISTING DU PROGRAMME

```

C UNE REACTION EQUILIBREE   ORDRE 2 OPPOSE A ORDRE 2
1000 READ(2,1)A,B,C,M1,M2,M3
  1 FORMAT(3F10.0,3I3)
    A1=((C*C)/((A-C)*(B-C)))-1)/((C*C)/((A-C)*(B-C)))
    B1=-(A+B)
    C1=A*B
    D=B1*B1-(4*A1*C1)
    D12=SQRT(D)
    X1=(-B1+D12)/(2.*A1)
    X2=(-B1-D12)/(2.*A1)
    CTE=ALOG(X1)-ALOG(X2)
    WRITE(3,2)A,B,C,CTE,X1,X2,D12
  2 FORMAT(1H1,6X,'A='F7.4,6X,'B='F7.4,6X,'C='F7.4,6X,'CTE='F7.4,6X,'X
11='F7.4,6X,'X2='F7.4,6X,'D12='F7.4,///9X,'(X',15X,'LNY',13X,'KT',1
25X,'T')
    DO 100 IX=M1,M2,M3
      X=FLOAT(IX)*B/100.
      XN=X-X1
      XD=X-X2
      XX=XN /XD
      Y=ALOG(XX)
      YT=(ALOG(XX)-CTE)/D12
100 WRITE(3,3)IX,Y,YT
  3 FORMAT(8X,I3,9X,F10.5,5X,F10.5)
    STOP
    END

```

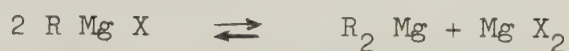
3.3 - EQUILIBRE DE SCHLENK3.3.1 - Historique - Bibliographie

La composition des solutions organomagnésiennes a été fort étudiée et controversée durant de nombreuses années. Depuis les travaux de JOLIBOIS (79), partisan d'une association moléculaire R_2Mg , MgX_2 , et de GRIGNARD, favorable à $(RMgX)_2$, deux problèmes importants se sont posés :

- Quelle est la structure moléculaire du magnésien en solution ?
- Quel est le degré d'association du magnésien en solution ?

.../...

De nombreux auteurs se sont intéressés à ces questions, comme l'a relevé ASHBY en 1967 dans une étude bibliographique (80). En particulier, SCHLENK (6) en 1929 a émis l'hypothèse que les magnésiens en solution sont représentés par l'équilibre suivant :



l'équilibre pouvant être plus ou moins déplacé et les espèces en solution plus ou moins associées selon les groupes R, X, et selon les conditions de température, de concentration ou de nature du solvant utilisé.

Les études effectuées jusqu'ici ont principalement porté sur les magnésiens saturés. Nous nous bornerons à rappeler brièvement l'état actuel des connaissances concernant les magnésiens bromés ou chlorés dans le solvant que nous avons utilisé. (THF).

Dans le domaine de l'association, il est probable (82) (89) que les organomagnésiens saturés sont monomères dans le THF. Il est vraisemblable que les organomagnésiens vinyliques ont un comportement identique.

L'équilibre de SCHLENK a été principalement étudié depuis quelques années par R.M.N. On pouvait s'attendre en effet à ce que les déplacements chimiques des protons dans les radicaux R soient légèrement différents selon que R se situe dans une forme mixte RMgX ou symétrique R Mg R. Les deux formes sont généralement en échange rapide même à basse température dans l'éther ou le THF. L'emploi d'un solvant fortement solvatant ou d'une structure encombrée du reste alkyle permet de ralentir cet échange. Cette technique a été employée par ASHBY et coll. (83) (84) dans le cas de magnésiens saturés. ASHBY a réussi à mettre en évidence les signaux correspondant aux formes mixte et symétrique des magnésiens issus des halogénures de méthyle et de tertibutyle dans l'éther ou le THF. Il en a déduit que la

.../...

composition de l'équilibre de SCHLENK varie avec la concentration, un équilibre statistique s'établissant dans le THF avec une prépondérance marquée de la forme mixte pour ces magnésiens, le déplacement chimique de la forme R Mg X étant régulièrement supérieur au déplacement chimique de la forme symétrique R Mg R. En fait, les résultats d'ASHBY peuvent être discutables dans la mesure où des résultats sur l'association obtenus par ébullioscopie à température élevée sont utilisés pour étayer des données sur l'équilibre de SCHLENK étudié à basse température.

Les seuls travaux concernant l'équilibre de SCHLENK dans des organomagnésiens aromatiques sont dus à EVANS et coll. (12) (85) (86). Cet auteur a d'abord travaillé en R.M.N. du fluor sur des dérivés magnésiens fluoro-arylés, puis a étudié les solutions magnésiennes issues de bromobenzènes partiellement deutériés en R.M.N. du proton. Dans ce dernier cas, l'équilibre de SCHLENK est mis nettement en évidence, la composition de l'équilibre variant selon le magnésien considéré et la température, la forme R Mg X étant généralement prépondérante et les déplacements chimiques étant plus élevés dans R Mg X que dans R Mg R.

Il nous a semblé intéressant, étant donné l'absence de travaux concernant la composition des solutions magnésiennes issues de bromures vinyliques, de compléter cette lacune.

3.3.2 - Etude des magnésiens vinyliques par R.M.N. à basse température

a - Présentation des résultats qualitatifs

Nous avons étudié en R.M.N., en abaissant régulièrement la température de la sonde du spectrographe, au moins un exemple de solution organomagnésienne représentatif de chaque série. La plupart de ces tentatives de mises

.../...

en évidence de l'équilibre de SCHLENK ont conduit à des résultats négatifs en particulier dans les magnésiens linéaires en solution THF (issus des bromo-1 butènes-1 cis et trans) ou benzéniques (issu du p-chloro bromobenzène). Dans ces deux séries, nous n'avons jamais mis en évidence un doublement des signaux de l'organomagnésien, les solutions cristallisant à partir de -30°C environ. Nous avons simplement remarqué un léger élargissement des raies, du même ordre de grandeur que celui qui apparaît sur les raies de référence du solvant à la même température.

Les magnésiens hétérocycliques nous ont conduit à des résultats plus satisfaisants. Dans la série des dérivés de la pyridine, le magnésien issu de la bromo-2 méthyl-5 pyridine fait apparaître vers -30°C , juste avant le début de la cristallisation, un élargissement assez net des raies du proton 6 en α de l'azote. Cet élargissement est attribuable à l'apparition de deux formes, le site le plus abondant étant situé vers les champs les plus faibles. Nous avons alors pensé, par analogie avec les constatations faites précédemment au sujet des magnésiens saturés ou benzéniques (cf. 3.3.1), que la solution magnésienne de ce dérivé était majoritaire en magnésien mixte $\text{R} \cdot \text{Mg} \cdot \text{X}$ à la température considérée.

Les résultats les plus nets que nous ayons obtenus, permettant d'effectuer des calculs approchés des paramètres d'activation de l'équilibre de SCHLENK, ont été mis en évidence dans les solutions de

La figure 15 montre l'évolution du spectre R.M.N. de ce dérivé en fonction de la température (solution à 1,7 moles/litres dans le THF). On voit apparaître une nette séparation des signaux, d'abord au niveau du proton 5 (décoalescence de deux doublets), puis au niveau du proton 4 (même phénomène), attribuable à la séparation des raies de la forme mixte et de

.../...

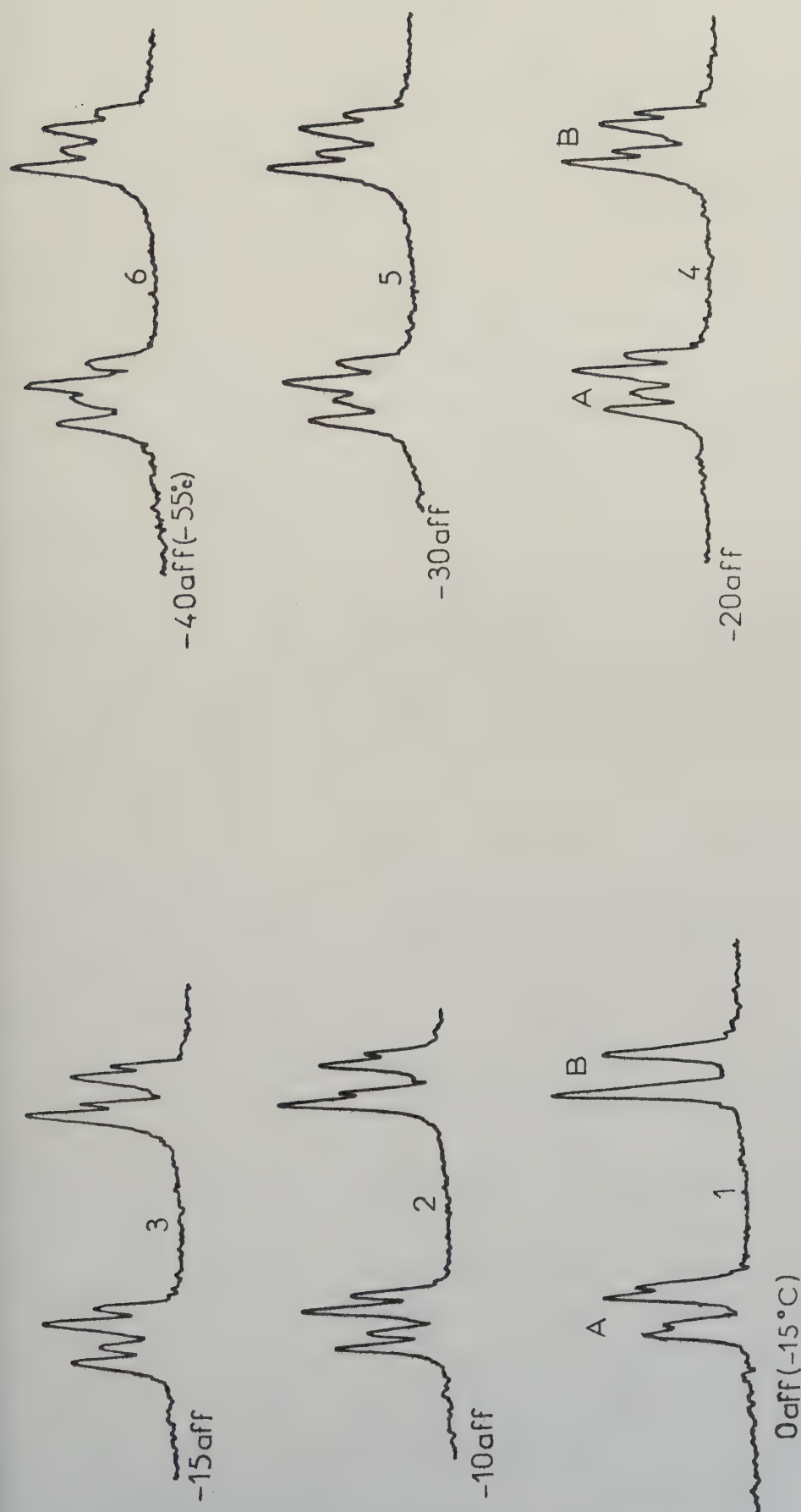


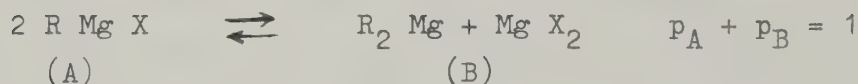
FIGURE 15 - Mise en évidence de l'équilibre de SCHLENK sur le spectre R.M.N. à température variable de $(\delta_A - \delta_B = 0,45 \text{ ppm à } -15^\circ\text{C})$.
 $(A) \text{ } \text{---} \text{O} \text{---} \text{MgCl}_2$
 $(B) \text{ } \text{---} \text{O} \text{---} \text{Br}$

la forme symétrique du magnésien. Un résultat analogue, quoique beaucoup moins net, a été obtenu dans les solutions de $\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{---} \text{O} \text{---} \\ | \\ \text{Se} \end{array} \text{MgCl}$. Ces résultats apportent une preuve supplémentaire de l'existence de l'équilibre de SCHLENK dans les solutions des organomagnésiens vinyliques fonctionnels.

b - Détermination des paramètres d'activation

Nous avons effectué les déterminations des paramètres d'activation dans le cas de $\begin{array}{c} 4 \\ | \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{Br} \\ | \\ 5 \text{S} \end{array} \text{MgCl}$ qui présente le comportement expérimental le plus net. Nous avons étudié l'équilibre de SCHLENK pour ce dérivé à plusieurs concentrations dans le THF.

- En supposant, sur la base des résultats des travaux cités précédemment, que $\delta_{(\text{forme mixte})} > \delta_{(\text{forme symétrique})}$ on constate que la population p_A de la forme mixte augmente avec la concentration dans le THF.



Nous avons mesuré par simple intégration :

concentration du magnésien : 1,7 moles/l	→	$p_A = 0,6$
1,4 moles/l	→	$p_A = 0,75$
1,2 moles/l	→	$p_A = 0,8$

Par contre, pour une concentration donnée, l'équilibre semble peu perturbé par la modification de la température.

- Nous avons d'autre part déterminé approximativement, pour chaque concentration, la durée de vie τ_A de la forme mixte R Mg X. Nous avons pour cela comparé, à une température donnée (-20°C), l'allure du spectre expérimental obtenu aux spectres théoriques calculés sur ordinateur pour différentes valeurs de τ à l'aide du programme RMN TO (voir partie expérimentale). Nous

.../...

avons constaté que τ est, en première approximation, indépendant de la concentration du magnésien, ce qui semble indiquer que l'échange mixte - symétrique est d'ordre 1. DUCOM (87) a récemment obtenu un résultat analogue en étudiant l'échange intramoléculaire des méthyles de $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ dans le HMPT. La mesure de la constante de vitesse est alors immédiate.

- Nous avons également déterminé l'énergie d'activation de l'échange dans le cas le plus favorable, c'est à dire dans le cas où p_A et p_B sont le plus rapprochés (soit $C = 1,7$ moles/l ; $p_A = 0,6$; $p_B = 0,4$). Le spectre RMN enregistré à différentes températures est représenté sur la figure 15. La comparaison entre le spectre expérimental observé à différentes températures pour le proton en α du soufre et les spectres théoriques permet d'attribuer une durée de vie τ à une température T bien déterminée pour la réaction d'échange considérée.

Connaissant la durée de vie de l'échange τ et les populations p_A et p_B des sites A et B, on peut calculer la durée de vie de chaque site d'après les relations :

$$p_A + p_B = 1$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_A} + \frac{1}{\tau_B} \quad \frac{p_A}{p_B} = \frac{\tau_A}{\tau_B}$$

L'équation d'ARRHENIUS permet de calculer l'énergie d'activation E_a pour chaque site :

$$\frac{1}{\tau} = A \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) \quad \Rightarrow \quad \log \frac{1}{\tau} = \log A - \frac{E_a}{2,3 RT}$$

La pente de la droite $\log \frac{1}{\tau} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ permet de calculer E_a . Dans l'exemple étudié, nous avons représenté en figure 16 les droites correspondant à chaque site A et B. Nous en avons déduit les valeurs des énergies d'activation, soit :

.../...

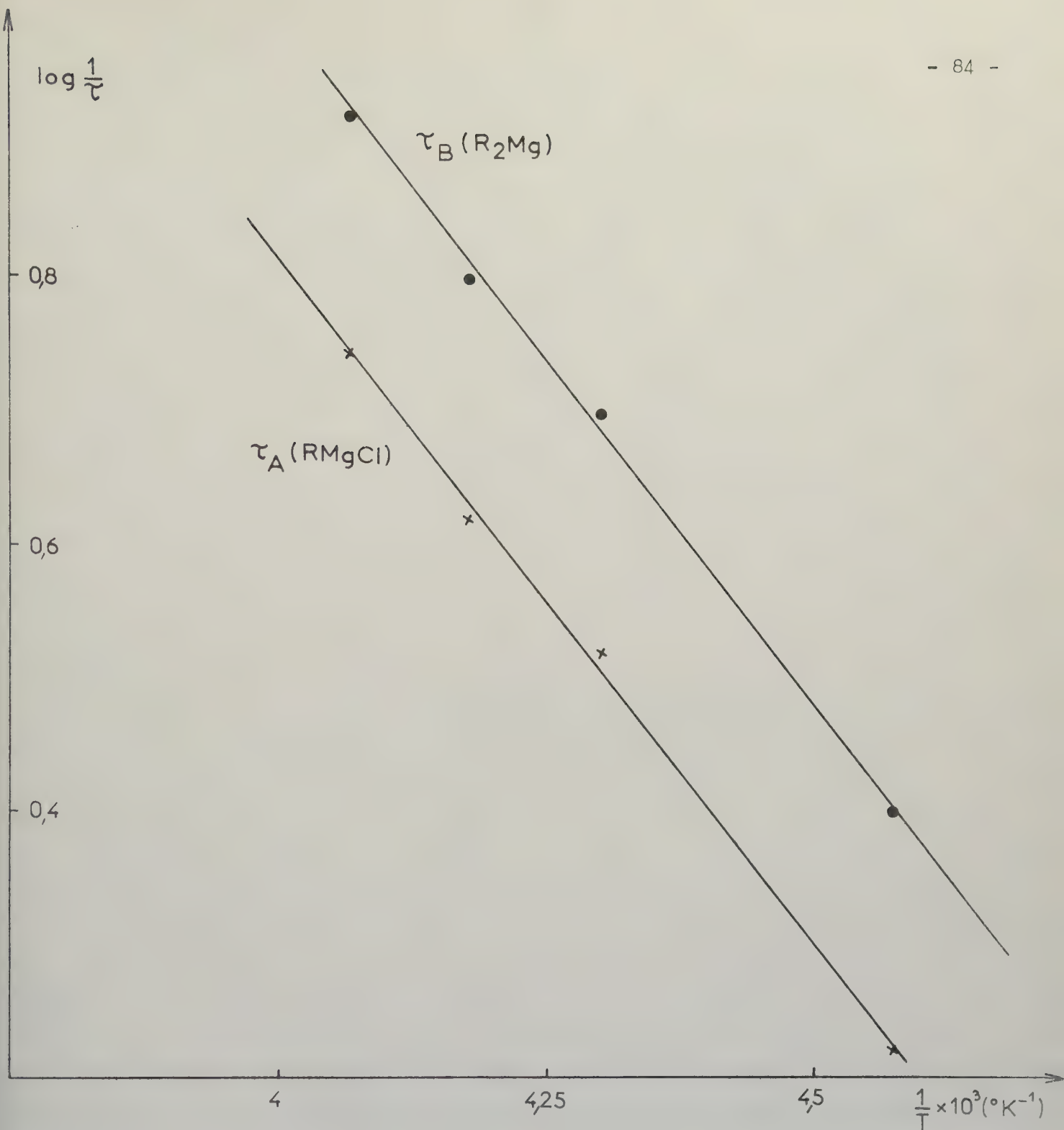


FIGURE 16 - Equilibre de SCHLENK : $2 \text{ RMg Cl} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Mg} + \text{Mg Cl}_2$; $\text{R} = \begin{array}{c} \text{H} \diagup \text{O} \diagdown \text{Br} \\ | \\ \text{H} \diagdown \text{S} \diagup \end{array}$
 $p_A = 0,6$; Courbes $\log \frac{1}{\tau} = f(\frac{1}{T})$.

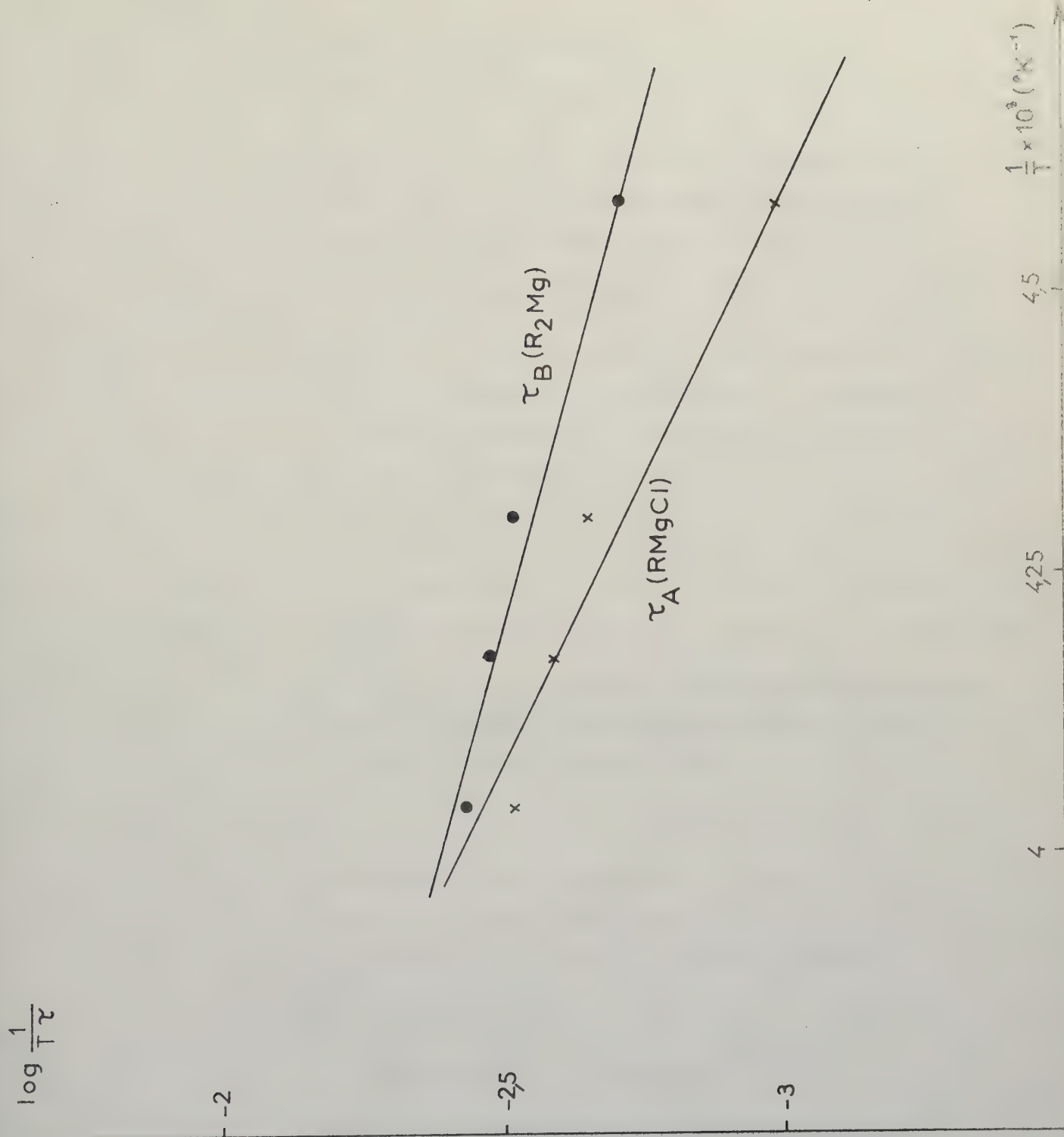


FIGURE 17 - Equilibre de SCHLENK : $2 \underset{(A)}{RMgCl} \rightleftharpoons \underset{(B)}{R_2Mg} + MgCl_2$; $R = \begin{array}{c} H \\ | \\ \text{---} C \text{---} O \text{---} Br \\ | \quad | \\ H \quad S \end{array}$
 $p_A = 0,6$. Courbes $\log \frac{1}{T\tau} = f(\frac{1}{T})$.

$$E_a (A) = 4,7 \pm 1 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

$$E_a (B) = 4,65 \pm 1 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

D'autre part, en notant que cette expression est valable pour un processus monomoléculaire, on peut écrire l'équation d'EYRING sous la forme

$$\log \frac{1}{\tau_T} = 10,32 - \frac{\Delta H^*}{4,57 T} + \frac{\Delta S^*}{4,57}$$

La pente de la droite $\log \frac{1}{\tau_T} = f(\frac{1}{T})$ permet de calculer l'enthalpie d'activation ΔH^* , l'ordonnée à l'origine conduisant à l'entropie d'activation ΔS^* . Nous avons représenté en figure 17 les droites obtenues pour chaque site A et B, et en avons déduit les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta H^*_{(A)} &= 4,5 \pm 1 \text{ Kcal.mole}^{-1} & \Delta S^*_{(A)} &= -40,0 \pm 10 \text{ cal.mole}^{-1}\text{deg}^{-1} \\ \Delta H^*_{(B)} &= 2,94 \pm 0,65 \text{ Kcal.mole}^{-1} & \Delta S^*_{(B)} &= -46,0 \pm 12 \text{ cal.mole}^{-1}\text{deg}^{-1} \end{aligned}$$

Nous avons calculé également l'enthalpie libre d'activation à la température de coalescence T_c d'après l'équation d'EYRING sous la forme :

$$\Delta G^*_{T_c} = 4,57 T_c (10,32 + \log \frac{T_c}{k}) \quad \text{avec } k = \frac{1}{\tau}$$

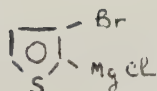
La température de coalescence et la durée de vie globale τ qui lui correspond ont été difficiles à évaluer avec précision. Nous donnerons cependant les valeurs : $T_c \simeq 270^\circ\text{K}$; $\tau \simeq 0,1$ soit pour $\Delta G^*_{T_c}$:

$$\Delta G^*_{T_c} \simeq 15 \pm 3 \text{ Kcal.mole}^{-1}$$

Nous nous bornerons dans ce chapitre à donner les résultats obtenus. L'exploitation théorique de ces valeurs expérimentales sera discutée dans le chapitre suivant (cf. Chapitre 4).

PARTIE EXPERIMENTALE

1 - PREPARATION DE



cf. partie expérimentale - ch. 1.2b

2 - DOSAGE DU MAGNESIEN

cf. Chapitre 3.2 Partie expérimentale(1)

3 - PROGRAMME R.M.N. TO

Ce programme a été mis au point au laboratoire par A. DURAND (88) et peut s'appliquer au cas de deux sites de population inégale et faiblement couplés. Dans le cas de $\begin{array}{c} 4 \\ | \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{Br} \\ | \\ \text{S} \end{array} \text{MgCl}$, nous avons étudié l'échange au niveau du proton 5 de deux systèmes AX entre la forme mixte (A) et symétrique (B). Les paramètres introduits dans le programme sont :

$p_A = 0,6$	$p_B = 0,4$	populations des sites
$J_{45} = 4,5 \text{ Hz}$		couplage identique dans chaque site
$\delta_{5(A)} = - 3,0 \text{ Hz}$	}	déplacement chimique du proton 5 dans chaque site déterminé en échange lent, origine à $\frac{\delta_{5(A)} + \delta_{5(B)}}{2}$
$\delta_{5(B)} = + 3,0 \text{ Hz}$		
$T_{2(A)} = T_{2(B)} = 1,5 \text{ Hz}$		temps de relaxation identique pour les deux sites (atteints par la largeur de raies à mi-hauteur).

CHAPITRE 4

PROPRIETES DES ORGANOMAGNESIENS VINyliQUES : FORMATION, STRUCTURE et REACTIVITE

Dans cette dernière partie de notre travail, nous tentons d'exploiter les résultats obtenus et rassemblés précédemment dans le but de préciser nos connaissances sur les magnésiens vinyliques. Nous discuterons nos résultats sous deux aspects différents :

- Nous essaierons d'abord, dans un premier paragraphe, de dégager les effets influençant de façon prépondérante les paramètres R.M.N. des organomagnésiens, en nous appuyant sur les travaux et les résultats de la partie 1 (Tableaux 1 à 19).
- Nous nous efforcerons ensuite, à la lumière des résultats expérimentaux rassemblés dans les Chapitres 2 et 3, de déterminer le mécanisme de formation des magnésiens vinyliques linéaires lors de l'attaque directe du bromure sur le magnésium métal.

4.1 - RELATIONS ENTRE LA STRUCTURE ET LES PARAMETRES R.M.N. DES BROMURES, MAGNESIENS ET HYDROCARBURES VINyliQUES

Nous avons présenté (Chapitre 1 - Tableaux 1 à 19), d'une manière purement descriptive, les paramètres R.M.N. des bromures et magnésiens vinyliques, en faisant ressortir à cette occasion les modifications essentielles subies par les couplages J et les déplacements chimiques δ au long de la séquence :

.../...

bromure $\longrightarrow$ deutérié $\longrightarrow$ magnésien. Nous allons tenter maintenant d'exploiter ces résultats sur la base de relations entre la structure et les propriétés physicochimiques des différents composés.

4.1.1 - Constantes de couplage

a - Couplages 3J

Ces couplages varient de la même manière lors du changement de substituant. Ils décroissent régulièrement en passant du brome, au deutérium puis au magnésium (cf. Ch. 1 § 1.2.1). La variation de 3J semble être directement liée à l'électronégativité du substituant MgX. Pour vérifier ce comportement, nous avons introduit les valeurs de 3J des magnésiens vinyliques sur des courbes publiées dans la littérature, représentant les variations de 3J en fonction de l'électronégativité du substituant dans les benzènes monosubstitués (69), les pyridines monosubstituées en position 2 (43), ou les thiophènes substitués en position 2 (47). La variation de 3J en fonction de l'électronégativité (En) dans ces dérivés est sensiblement linéaire. Il est donc possible, connaissant 3J pour le substituant Mg-, d'en déduire l'électronégativité de ce substituant. Nous avons ainsi évalué :

$$\begin{aligned} \text{En (Mg-A)} &= 1,15 \quad \text{pour } J_{23} \quad \text{dans } \text{C}_6\text{H}_5\text{-Mg-} \\ &= 1,20 \quad \text{pour } J_{34} \quad \text{dans } \text{N-C}_5\text{H}_4\text{-Mg-} \\ &= 1,20 \quad \text{pour } J_{34} \quad \text{dans } \text{S-C}_4\text{H}_3\text{-Mg-} \end{aligned}$$

Il convient de remarquer la cohérence des valeurs de En pour le substituant Mg- dans ces trois séries de dérivés. Il semble donc que le magnésium possède un effet électronique sensiblement identique dans ces diverses structures et configurations, et que sa solvatation doit donc y être très voisine. Cette remarque sera intéressante lorsque nous discuterons de l'effet δ .

.../...

Par contre, le cas des couplages 3J qui n'intéressent aucun proton en ortho du substituant, est différent : il semble qu'on ne puisse plus faire état d'une variation cohérente en fonction de E_n . Le sens des variations observées (décroissance en allant du brome au magnésium) est conservé dans les hétérocycles pentagonaux pour tous ces couplages et ce comportement semble indiquer une influence primordiale de l'électro-négativité. Il n'en est plus de même par contre pour les magnésiens de la pyridine pour lesquels on observe une variation alternante de 3J (Tableau 6). Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature (43). Les valeurs obtenues dans le cas du magnésien de la bromo-2 pyridine pour J_{45} et J_{56} conduiraient ainsi à des valeurs aberrantes de l'électronegativité s'il fallait admettre également dans ce cas une relation linéaire entre J et E_n . Il semble donc dans ce cas que le problème soit compliqué par d'autres effets, en particulier la mésomérie liée au substituant faisant intervenir les électrons π .

Nous avons d'autre part, pensé pouvoir utiliser les valeurs du couplage 3J moyen observé dans l'échange rapide des formes de SCHLENK pour le magnésien du dibromo-2,3 thiophène. On peut, dans ce cas, écrire la relation :

$$^3J_{\text{obs.}} = x \cdot ^3J(\text{RMgX}) + (1 - x) \cdot ^3J(\text{RMgR})$$

x étant la fraction molaire de R Mg X , $(1 - x)$ la fraction molaire de R Mg R . La simple mesure à échange rapide de 3J pour un organomagnésien donné aurait ainsi permis, connaissant $^3J(\text{R Mg X})$ et $^3J(\text{R Mg R})$ à l'état d'échange lent, de remonter rapidement à la composition de l'équilibre. Malheureusement, nous avons obtenu des valeurs rigoureusement identiques pour $^3J(\text{R Mg X})$ et $^3J(\text{RMgR})$ et il n'a pas été possible d'exploiter la relation ci-dessus.

.../...

MAC CONNELL (72), qui utilisent le développement théorique de RAMSEY (73) de la constante d'écran σ_i d'un noyau i en décomposant l'effet global sur δ en une somme de termes susceptibles d'être calculés séparément, à savoir :

- un terme "diamagnétique" lié à la circulation électronique propre de i ,
- un terme "paramagnétique" lié à la perte de symétrie sphérique de la circulation électronique de i ,
- un terme "d'anisotropie magnétique", provenant d'une modification des circulations électroniques au niveau des atomes j voisins de i ,
- un terme de "champ électrique" issu de la présence dans la molécule contenant i d'une liaison dipolaire et d'un atome polarisable,
- un terme d'"effet de délocalisation" traduisant une influence possible de la circulation interatomique d'électrons au voisinage de i ,
- enfin un terme d'"effet de solvant" lié à des interactions électrostatiques entre le solvant polaire et la molécule considérée au niveau du noyau i .

Le terme paramagnétique est négligeable en résonance protonique et ne sera donc pas envisagé ici (94).

Dans les magnésiens aromatiques et hétérocycliques, la contribution à σ_i de la délocalisation électronique σ_{del} pourrait provenir de deux effets différents. Une première perturbation pourrait provenir du remplacement de H (carbure) ou de Br (bromure) par un groupe $Mg-\textcircled{O}$ si le magnésien possède une structure symétrique.

L'étude de l'équilibre de SCHLENK a montré, dans le cas de $\textcircled{O}^- \text{Br}$ (cf. ch. 3.3), que le magnésien en solution $\textcircled{O}^- \text{MgCl}$ à 1 mole par litre de THF devait

.../...

exister quasi totalement sous la forme mixte. En outre, des études d'association ont montré que les magnésiens en solution dans le THF existent principalement sous forme monomère (89). Si on extrapole ce résultat à toute notre série d'organomagnésiens vinyliques, un éventuel "effet de cycle" découlant de la structure symétrique $R - Mg - R$ (R = aromatique) est négligeable.

En second lieu, on devrait théoriquement tenir compte de la modification de la délocalisation dans le cycle qui intervient en passant du bromure au magnésien. Cette différence est nulle dans la systématique de JOHNSON et BOVEY (105) mais peut être théoriquement calculée selon la théorie de Mc WEENY (106). Cependant, l'utilisation des méthodes quantiques semi-empiriques est très limitée lorsque les molécules étudiées contiennent un atome de métal par suite du manque d'information sur les paramètres correspondants.

En tout état de cause, cette différence est probablement faible et nous la négligerons ici (19). En série aliphatique, il n'y a évidemment pas d'effet de cycle à considérer.

Les quatre termes résiduels : σ_{dia} , σ_{anis} , σ_{elec} , σ_{solv} . peuvent être estimés théoriquement au moyen de méthodes quantiques PPP ou CNDO (95) pour σ_{dia} , ou sur la base du modèle du dipole ponctuel de POPLE-Mac CONNEL (72) (107) (σ_{anis}) et de BUCKINGHAM (100), ZURCHER (101) (σ_{elec} et σ_{solv}). Cependant, le calcul direct de σ_{dia} présente le même genre de difficultés que précédemment, c'est à dire un défaut d'information sur les paramètres empiriques relatifs à $Mg - Br$ solvaté par le THF.

Nous nous proposerons donc d'estimer les trois autres termes $\sigma_{anis} + \sigma_{elec} + \sigma_{solv}$. dans les carbures, les bromures et les magnésiens correspondant, et de

discuter la valeur de la différence :

$\Delta \sigma_{\text{exp}} = \Delta [\sigma_{\text{anis}} + \sigma_{\text{elec}} + \sigma_{\text{sov}}]$ en termes de densité électronique sur les atomes de carbone des molécules considérées. (Δ représente un écart relatif de constante d'écran pour le même proton de la molécule de carbone et de magnésien ou de la molécule de bromure et de magnésien).

A - PRESENTATION DES RESULTATS

a - Estimation de σ_{anis}

La différence de comportement entre la série des magnésiens linéaires cis (Tableau 1) et la série des homologues trans (Tableau 2) de formule générale

$$\text{R} - \underset{\text{(B)}}{\text{CH}} = \underset{\text{(A)}}{\text{CH}} - \text{Mg Br}$$

montre que la géométrie de la molécule exerce une action importante sur les déplacements chimiques. Dans la série cis, le proton (B) se déplace vers les champs faibles sous l'influence du magnésium, tandis que le même proton se déplace vers les champs forts en série trans. La contribution d'anisotropie magnétique et de champ électrique sont deux facteurs dépendant principalement de la géométrie et cette constatation nous a incité à examiner l'influence de ces termes sur les déplacements chimiques des organomagnésiens.

L'effet d'anisotropie σ_{anis} d'un substituant A au niveau d'un proton H_i est donné par la formule suivante, pour une liaison à symétrie axiale :

$$\sigma_{\text{anis.}} = \frac{\Delta \chi}{3 N_O R^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

$\Delta \chi$ = anisotropie de la liaison C-A (A = H, Br, Mg...)

N_O = nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$)

R = distance entre H_i et le centre d'anisotropie (en angströms)

θ = angle entre R et la liaison (C-A).

.../...

La constante d'écran σ_{anis} est donc calculable si on connaît la valeur de $\Delta\chi$ pour la liaison considérée et la géométrie de la molécule étudiée.

Le facteur géométrique molaire $\frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{3 \text{ NO } R^3}$ a été programmé et calculé pour des angles θ variant de 0° à 180° par créneau de 1° et R compris entre 2 et 6 Å par créneau de 0,1 Å (102).

La géométrie des molécules étudiées a été estimée sur la base des distances interatomiques et des angles généralement admis dans la littérature (103). Nous avons notamment utilisé les valeurs suivantes :

$$d(\text{C} - \text{Br}) = 1,89 \text{ Å} \quad d(\text{C} - \text{Mg}) = 2,26 \text{ Å}$$

La connaissance des valeurs des anisotropies magnétiques est bien plus délicate. On peut considérer que $\Delta\chi_{\text{C-H}}$ est comprise entre + 3 et $+ 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ mais les divergences sont plus grandes en ce qui concerne $\Delta\chi_{\text{C-Br}}$. Il ressort d'une étude effectuée sur différents composés halogénés, et d'une discussion critique des résultats de la littérature (104) que $\Delta\chi_{\text{C-Cl}}$ est de l'ordre de -6 à $-8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$. Nous conviendrons d'adopter pour C - Br la valeur $\Delta\chi_{\text{C-Br}} = -6$ à $-12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ avec le centre du dipole situé au milieu de la liaison.

La valeur de l'anisotropie magnétique de la liaison C - Mg- est inconnue, et nous avons dû l'estimer.

Le magnésien du bromobenzène peut être considéré comme un modèle relativement satisfaisant. En effet, la constante d'écran du proton situé en para du magnésium satisfait la relation suivante :

$$\sigma_{\text{C}_6\text{H}_6} - \sigma_{\text{magnésien}} = \left(\sigma_{\text{anis}}^{\text{C}_6\text{H}_6} - \sigma_{\text{anis}}^{\text{magnésien}} \right) + \left(\sigma_{\text{élec}}^{\text{C}_6\text{H}_6} - \sigma_{\text{élec}}^{\text{magnésien}} \right)$$

.../...

La différence $\Delta\sigma_{\text{dia}}$ est supposée nulle, car en l'absence d'effet mésomère du magnésium la densité π au niveau du carbone para peut être supposée la même dans le benzène et dans le magnésien. La contribution $\Delta\sigma_{\text{solv}}$ est pratiquement nulle (cf. 4.1.2.c) et $\Delta\sigma_{\text{déloc}}$ sera négligée. Le terme $\Delta\sigma_{\text{elec}}$ est très faible, le calcul effectué selon les modalités décrites dans le § 4.1.2 b conduit à la valeur $0,015 \cdot 10^{-6}$ (la contribution quadratique et de polarisabilité en R^{-6} est négligeable à cette distance).

Compte tenu de la valeur expérimentale $\delta_{\text{C}_6\text{H}_6} - \delta_{\text{magnésien}} = + 0,30 \text{ ppm}$, on obtient donc une relation pour calculer $\Delta\chi_{\text{C-Mg}}$.

On trouve $\Delta\chi_{\text{C-Mg}} = - 22 \text{ à } - 26 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$.

La valeur de $\Delta\chi$ mesurée ci-dessus nous a permis de calculer les écarts de constantes d'écran dus à l'anisotropie, soit $\Delta\sigma_{\text{an}}$, résultant du remplacement par le magnésium soit d'un atome de brome soit d'un proton en ortho ou méta du noyau benzénique substitué. Les résultats obtenus ont été rassemblés dans les tableaux 24 et 25. Il ressort de ce tableau que la contribution d'anisotropie magnétique rendrait compte très fidèlement des écarts observés sur ces deux protons en remplaçant H par Mg.

Proton ortho : $\Delta\sigma_{\text{an}} = - 0,41$ $\Delta\sigma_{\text{exp}} = - 0,388$

Proton méta : $\Delta\sigma_{\text{an}} = + 0,25$ $\Delta\sigma_{\text{exp}} = + 0,262$

Par contre, il n'existe pas une bonne corrélation pour ces mêmes écarts si on remplace Br par Mg, sauf pour le proton méta.

Nous avons alors déterminé l'influence de l'anisotropie magnétique dans des molécules différentes telles que les pyridines, furannes et sélénophènes. Les calculs n'ont pas été effectués en série thiofénique car le comportement de ces composés les situe entre celui des furannes et

des sélénophènes substitués. Nous avons rassemblé dans les tableaux 25 à 28 les résultats obtenus dans ces molécules, en supposant que la géométrie n'est pas perturbée par le remplacement de H ou de Br par Mg. Il ressort de ces tableaux que les écarts $\Delta\sigma_{\text{anis}}$ calculés ne correspondent pas aux valeurs expérimentales dans les deux cas considérés: couples bromure-magnésien et carbure-magnésien.

Les résultats obtenus en série benzénique, tendant à attribuer principalement à l'anisotropie la responsabilité des écarts de δ observés dans les magnésiens (18) (19) ne sont donc pas confirmés. Ce comportement n'est pas inattendu car le modèle d'anisotropie magnétique est beaucoup trop simple pour pouvoir rendre compte correctement des résultats expérimentaux.

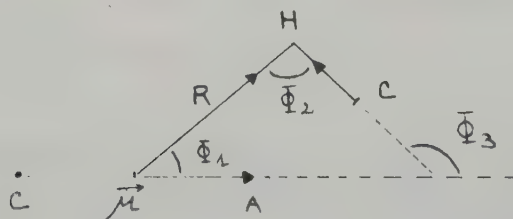
b - Terme de champ électrique σ_{elec}

Ce terme est en fait la résultante de trois contributions qui proviennent de l'existence dans la molécule d'une liaison dipolaire (μ) et d'un atome polarisable (α). Il peut être estimé sur la base de la théorie de BUCKINGHAM (100).

$$\sigma_{\text{elec}} = b \cdot Ez + BE^2 + BF^2$$

$$\text{avec } Ez = \frac{\mu}{R^3} (3 \cos \bar{\Phi}_1 \cos \bar{\Phi}_2 - \cos \bar{\Phi}_3)$$

$$E^2 = \frac{\mu^2}{R^6} (1 + 3 \cos^2 \bar{\Phi}_1) \quad F^2 = \frac{3\alpha I}{R^6} \quad (I = \text{potention d'ionisation})$$



$\bar{\Phi}_1$, $\bar{\Phi}_2$ et $\bar{\Phi}_3$ sont les angles des vecteurs suivants : $(\vec{\mu}, \vec{R})$, $(\vec{R}, \vec{CH})$, et $(\vec{\mu}, \vec{CH})$. R représente la longueur (en angströms) du rayon vecteur reliant le milieu de $\vec{\mu}$

au proton considéré H_1 . La constante b varie selon la littérature (108) entre -2 et -3.10^{-12} . Nous avons pris pour nos calculs la valeur moyenne : $b = -2,5.10^{-12}$. La constante B est très variable ; elle est comprise entre $-0,15$ et $-1,5.10^{-18}$ ues et nous adopterons la valeur théorique de $-0,75.10^{-18}$ ues (100).

Les moments dipolaires μ ont la grandeur et la direction indiquées ci-dessous (74) :



L'influence sur δ du champ électrique des substituants dans les carbures benzéniques avait déjà été abordée par MARTIN et DAILEY (75) puis par SUTCLIFFE et ses coll. (76) en étudiant les organométalliques aromatiques des métaux de la colonne IV (Si, Ge, Sn, Pb).

Il faut cependant noter que pour des distances supérieures à $2,5 \text{ \AA}$, les contributions en E^2 et F^2 deviennent négligeables. A des distances plus courtes ($< 2 \text{ \AA}$) l'approximation du dipole ponctuel cesse d'être valable. Nous pouvons rapidement constater que l'effet de champ électrique dans les systèmes cycliques doit affecter les déplacements chimiques de tous les protons dans le même sens d'une part, et d'autre part que cet effet doit s'atténuer très sensiblement avec l'augmentation de R . Ces constatations préliminaires permettent d'affirmer, que l'effet de champ électrique n'est surement pas prépondérant en série benzénique (Tableaux 24 et 25).

Les résultats rassemblés dans les tableaux 26 à 31 ne font pas ressortir une bonne concordance entre $\Delta\nu_{\text{él.}}$ et $\Delta\nu_{\text{exp.}}$ dans les molécules hétérocycliques ou linéaires, quelle que soit la transformation considérée : bromure $\rightarrow$ magnésien ou carbure $\rightarrow$ magnésien. La sommation des effets d'anisotropie et de champ électrique : $\nu_{\text{total}} = \nu_{\text{an.}} + \nu_{\text{él.}}$ ne conduit en aucun cas à une meilleure corrélation.

.../...

L'effet de champ électrique ne suffit donc pas, seul ou pris comme complément de l'effet d'anisotropie, à rendre compte de façon correcte des facteurs expérimentaux constatés.

c - Effet de solvant σ_{solv}

Ce terme correspond aux interactions entre une molécule de soluté polaire (μ_{eff}) et un solvant de constante diélectrique ϵ . Il peut avoir une importance notable lorsqu'on tente d'estimer une différence d'écran dans les trois cas suivants :

$$\begin{aligned} \sigma [\text{Soluté A } (\mu) \text{ dans Solvant S } (\epsilon)] &= -\sigma [\text{Soluté A' } (\mu') \text{ dans Solvant S' } (\epsilon')] \\ \sigma [\text{Soluté A } (\mu) \text{ dans Solvant S } (\epsilon)] &= -\sigma [\text{Soluté A } (\mu) \text{ dans Solvant S' } (\epsilon')] \\ \sigma [\text{Soluté A } (\mu) \text{ dans Solvant S } (\epsilon)] &= -\sigma [\text{Soluté A' } (\mu') \text{ dans Solvant S } (\epsilon)] \end{aligned}$$

On considère quelquefois que les effets de solvants sont éliminés si on utilise des solutions de même constante diélectrique. Ce mode opératoire n'est qu'une première approximation et il faut estimer la contribution de polarité du soluté. Selon le modèle d'Onsager, le champ de réaction $\vec{P}$ est donné par la formule :

$$P = \frac{2 (\epsilon - 1) (n^2 - 1)}{3 (2 \epsilon + n^2)} \cdot \frac{\mu}{\alpha}$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot r^3 \quad \text{et} \quad r^3 = \frac{3M}{4 \pi \rho N_0} \quad N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$$

Soluté	Solvant
n indice de réfraction ($n^2 \approx 2,5$)	ϵ constante diélectrique
M masse moléculaire	
μ moment dipolaire	
ρ densité	
α polarisabilité	
r^3 volume moléculaire	

.../...

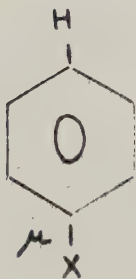
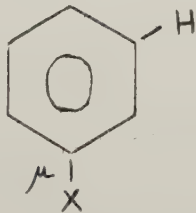
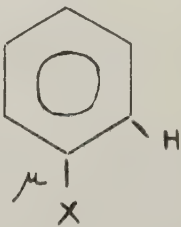
En admettant avec BUCKINGHAM (100) que $\vec{P}$ est parallèle à $\vec{\mu}$, et en supposant que le moment dipolaire de molécule de soluté coïncide avec celui de la liaison polaire du soluté, on peut écrire :

$$\nabla_{\text{solv}} = C \cdot \vec{P} \cdot \cos \Phi_3 \quad \Phi_3 = (\vec{\mu}, \vec{CH})$$

C constante de proportionnalité est supposée égale à b (§ 4.1.2. A.b) $\Rightarrow C = -2 \text{ à } -3 \cdot 10^{-12} \text{ CGS}$

Ainsi, il est possible d'estimer ∇_{solv} dans les différentes molécules étudiées. Dans le cas des magnésiens aromatiques, on trouve par exemple, pour $\Phi_3 = (\vec{\mu}, \vec{CH})$ et

∇_{solv}

			
X = H	180° - CP 0,05.10 ⁻⁶	120° $-\frac{CP}{2}$ 0,025.10 ⁻⁶	60° $+\frac{CP}{2}$ - 0,025.10 ⁻⁶
X = Br	0° + CP -0,09.10 ⁻⁶	60° $+\frac{CP}{2}$ -0,045.10 ⁻⁶	120° $-\frac{CP}{2}$ + 0,045.10 ⁻⁶
X = Mg	180° - CP { 0,06.10 ⁻⁶ 0,03.10 ⁻⁶ }	120° $-\frac{CP}{2}$ { 0,03.10 ⁻⁶ 0,015.10 ⁻⁶ }	60° $+\frac{CP}{2}$ { - 0,03.10 ⁻⁶ - 0,015.10 ⁻⁶ }

avec les paramètres suivants pour le solvant (THF $\epsilon = 7,4$) et les solutés :

	C_6H_6	C_6H_5Br	C_6H_5MgBr	$C_6H_5MgBr, 2 \text{ THF}$
μ_{C-X}	0,63.10 ⁻¹⁸	1,4.10 ⁻¹⁸	1,4.10 ⁻¹⁸	1,4.10 ⁻¹⁸
ρ	0,8	1,2	1	1
M	78	157	181	325
P	0,18.10 ⁺⁵	0,3.10 ⁺⁵	0,22.10 ⁺⁵	0,12.10 ⁺⁵

.../...

On obtient donc les différences d'écran

$$\Delta\nu(\text{C}_6\text{H}_6 - \text{Magnésien}) \simeq 0 \text{ pour H ortho, méta ou para}$$

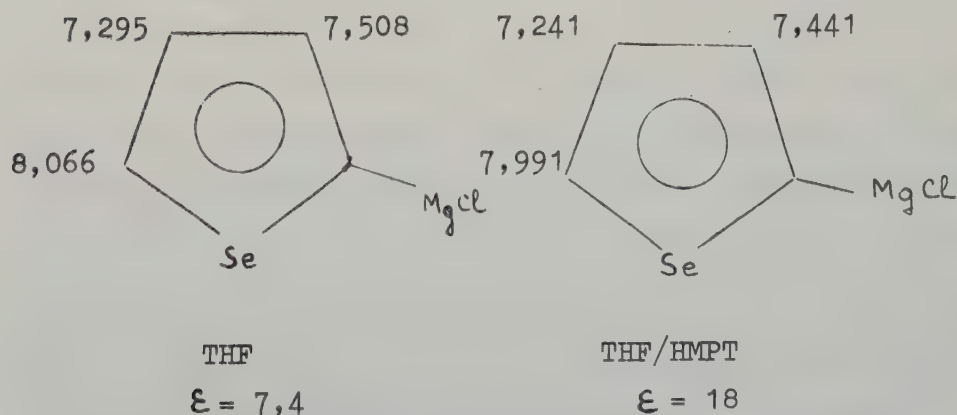
$$\begin{aligned} \Delta\nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{Br-Magnésien}) & -0,12 \text{ à } -0,15 \cdot 10^{-6} \text{ pour H para} \\ & -0,075 \text{ à } -0,06 \cdot 10^{-6} \text{ pour H méta} \\ & +0,075 \text{ à } +0,06 \cdot 10^{-6} \text{ pour H ortho} \end{aligned}$$

En série aliphatique, l'effet de solvant est estimé de la même façon pour les protons gem de X et cis ou trans de X dans $\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{X}$:

X	Br	Mg-Br	Mg-Br, 2 THF
P	$0,39 \cdot 10^{+5}$	$0,27 \cdot 10^{+5}$	$0,135 \cdot 10^{+5}$

$$\begin{aligned} \text{et } \Delta\nu(\text{bromure-magnésien}) &= -0,08 \text{ à } -0,10 \cdot 10^{-6} \\ &\text{pour H gem en série cis ou trans} \\ &= -0,16 \text{ à } -0,21 \cdot 10^{-6} \\ &\text{pour H trans de X en série cis} \\ &= +0,08 \text{ à } +0,10 \cdot 10^{-6} \\ &\text{pour H cis de X en série trans} \end{aligned}$$

L'influence d'un autre solvant sur les déplacements chimiques des protons des magnésiens peut être notable. Ainsi, lorsqu'on remplace le THF ($\epsilon = 7,4$) par un mélange 1/1 de THF et de HMPT ($\epsilon = 18$) on observe les valeurs suivantes :



.../...

Les variations observées ne sont pas en accord avec la diminution attendue de σ_{solv} sous l'influence d'une augmentation du champ de réaction ($P_{\text{HMPT}} = 1,2 P_{\text{THF}}$). Ce comportement peut toutefois s'expliquer par une variation de la contribution électronique de la liaison -C-Mg-Cl partiellement solvatée par du HMPT.

Ces résultats soulignent l'importance qu'il y a d'effectuer les mesures de δ dans des solvants à des concentrations identiques.

En série hétérocyclique, on pourra assimiler la géométrie relative de $H_{(3)} - X_{(2)}$, $H_{(4)} - X_{(2)}$ et $H_{(5)} - X_{(2)}$ à la disposition $H_{\text{ortho}} - X$, $H_{\text{méta}} - X$ et $H_{\text{para}} - X$ du cycle benzénique substitué par X (H, Br, Mg-Br).

Ainsi, les effets de solvant laissent prévoir une diminution de la constante d'écran du proton ortho dans le magnésien par rapport au bromure (série benzénique et hétérocyclique) mais permettent au contraire d'expliquer un effet inverse en série aliphatique.

B - DISCUSSION DES RESULTATS

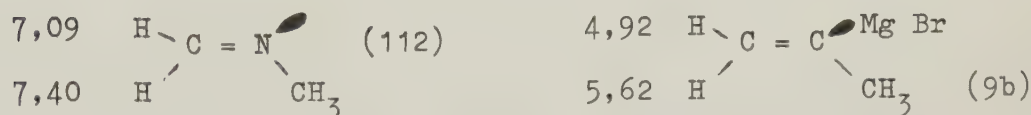
a - Série aliphatique (Tableaux 30 et 31)

Les résultats ne sont pas satisfaisants en général. A l'exception du proton B de la série trans, l'écran expérimental des autres protons est beaucoup plus faible que l'écran calculé. Si les valeurs relatives aux protons A peuvent être suspectées car la distance R est trop petite pour que l'approximation dipolaire ponctuelle soit applicable, la théorie n'explique pas le déblindage des protons B de la série cis. Il serait intéressant de pouvoir calculer la répartition électronique sur les atomes de carbone sp^2 dans l'hypothèse d'une structure plus ou moins covalente de la liaison C-Mg et nous nous proposons d'effectuer ce travail ultérieurement. Dès maintenant, il convient de

.../...

noter que la liaison C-Mg pourrait être notablement ionisée et que le motif éthylénique des magnésiens vinyliques se rapprocherait d'une structure isoélectronique de celle des imines (105).

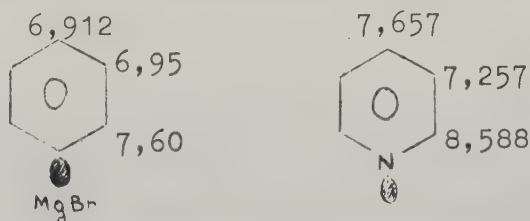
On observe en effet :



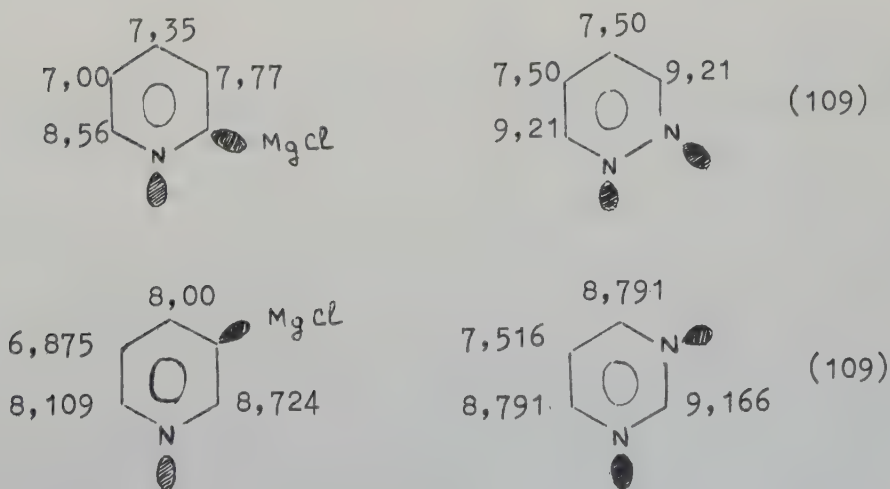
Dans l'hypothèse d'une forte contribution d'une structure carbanionique, les calculs précédents des termes ∇_{anis} et ∇_{elec} devraient être refaits en utilisant des paramètres différents.

b - Série aromatique et hétérocyclique
(tableaux 24 à 29)

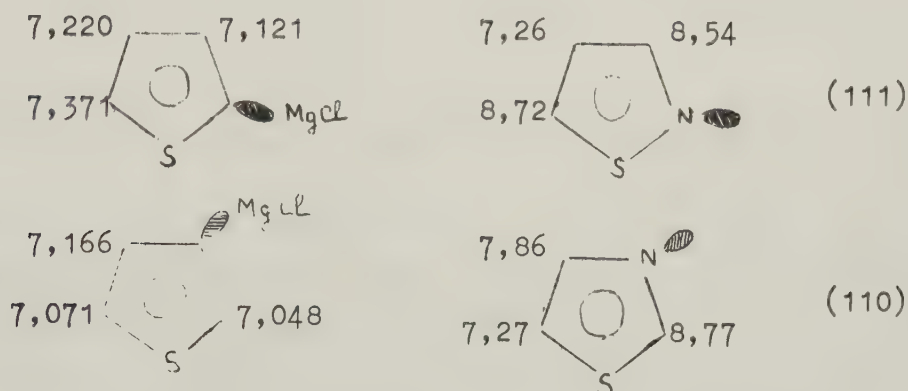
En série benzénique, le déblindage des protons ortho peut aussi s'expliquer par une structure isoélectronique de celle de la pyridine:



et en série pyridinique, il y aurait un parallélisme avec les dérivés de la pyridazine ou de la pyrimidine



Il n'en est pas de même en série thiophénique, car on observe une faible variation de l'écran des protons en 3, 4 et 5 des cycles substitués en 2 et des protons 2 et 4,5 des cycles substitués en 3. Une comparaison des valeurs des δ dans les magnésiens des thiophènes et dans les thiazoles 1-2 et 1-3 est significative à cet égard.



Dans ce cas, les écarts de déplacement chimique ne semblent pas être une mesure de l'ionicité de la liaison C-Mg, bien qu'on retrouve le même déplacement vers les champs faibles des protons en α du magnésium.

Cette interprétation qualitative tend à rendre compte du déblindage anormal observé dans les magnésiens non saturés. Elle nécessite d'autres calculs de σ_{anis} et σ_{elec} effectués à partir de paramètres nouveaux et l'estimation des termes σ_{dia} et $\sigma_{\text{déloc}}$ par les méthodes CNDO/2 et de Mac Weeny.

Dans les cas considérés ci-dessus, le terme σ_{solv} semble être négligeable devant les autres contributions.

.../...

Proton	$\sigma_{an.} (X=Mg)$	$\sigma_{an.} (X=Br)$	$\sigma_{an.} (X=H)$	$\sigma_{él.} (X=Mg)$	$\sigma_{él.} (X=Br)$	$\sigma_{él.} (X=H)$
2	- 0,21	- 0,20 - 0,10	+ 0,20 + 0,10	+ 0,26	- 0,20	+ 0,13
3	+ 0,19	+ 0,006 + 0,003	- 0,06 - 0,03	+ 0,07	- 0,13	+ 0,05

TABLEAU N° 24 - Calcul des constantes d'écran σ pour -X. * Dans le cas où on donne deux valeurs de σ , la ligne supérieure correspond à la plus grande valeur de $\Delta\chi (X)$.

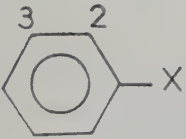
Formule	$\Delta\sigma$	$\Delta\sigma = \sigma(X=Mg) - \sigma(X=Br)$		$\Delta\sigma = \sigma(X=Mg) - \sigma(X=H)$	
	Proton	2	3	2	3
	$\Delta\sigma_{an.}$	- 0,01 - 0,11	+ 0,184 + 0,187	- 0,41 - 0,31	+ 0,25 + 0,22
	$\Delta\sigma_{él.}$	+ 0,46	+ 0,20	+ 0,13	+ 0,02
	$\Delta\sigma_{Total}$	+ 0,45 + 0,35	+ 0,384 + 0,387	- 0,28 - 0,18	+ 0,27 + 0,24
	$\Delta\sigma_{exp.}$	- 0,15	+ 0,21	- 0,388	+ 0,262
	$\Delta\sigma_{exp.} - \Delta\sigma_{total}$	- 0,60 - 0,50	- 0,174 - 0,177	- 0,108 - 0,208	- 0,008 - 0,022

TABLEAU N° 25 - Calcul des variations des constantes d'écran $\Delta\sigma$ pour -X. * Cf. légende du tableau 24.

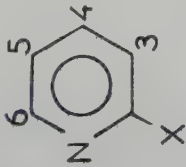
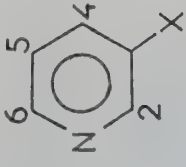
Formule	Proton	$\Gamma_{an.}$ (X=Mg)	$\Gamma_{an.}$ (X=Br)	$\Gamma_{an.}$ (X=H)	$\Gamma_{él.}$ (X=Mg)	$\Gamma_{él.}$ (X=Br)	$\Gamma_{él.}$ (X=H)
	3	- 0,13	- 0,12 - 0,06	+ 0,13 + 0,065	+ 0,21	- 0,23	+ 0,09
	4	+ 0,14	+ 0,08 + 0,04	- 0,04 - 0,02	+ 0,05	- 0,055	+ 0,03
	5	+ 0,14	+ 0,08 + 0,04	- 0,05 - 0,025	+ 0,04	- 0,04	+ 0,02
	6	+ 0,14	+ 0,08 + 0,04	- 0,04 - 0,02	+ 0,05	- 0,055	+ 0,03
	2	- 0,13	- 0,12 - 0,06	+ 0,13 + 0,065	+ 0,21	- 0,23	+ 0,09
	4	- 0,13	- 0,12 - 0,06	+ 0,13 + 0,065	+ 0,21	- 0,23	+ 0,09
	5	+ 0,14	+ 0,08 + 0,04	- 0,04 - 0,02	+ 0,05	- 0,055	+ 0,03
	6	+ 0,14	+ 0,08 + 0,04	- 0,05 - 0,025	+ 0,04	- 0,04	+ 0,02

TABLEAU N° 26 - Calcul des constantes d'écran Γ dans les dérivés monosubstitués de la pyridine.

* Cf. légende tableau 24.

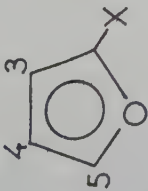
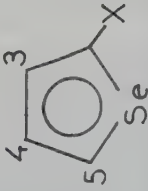
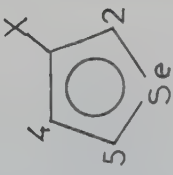
Formule	Proton	$\sigma_{an.}^-$ (X=Mg)	$\sigma_{an.}^-$ (X=Br)	$\sigma_{an.}^-$ (X=H)	$\sigma_{él.}$ (X=Mg)	$\sigma_{él.}^-$ (X=Br)	$\sigma_{él.}^-$ (X=H)
	3	+ 0,20	+ 0,04 + 0,02	+ 0,06 + 0,03	+ 0,23	- 0,27	+ 0,14
	4	+ 0,29	+ 0,16 + 0,08	- 0,11 - 0,055	+ 0,08	- 0,09	+ 0,055
	5	+ 0,25	+ 0,14 + 0,07	- 0,08 - 0,04	+ 0,08	- 0,095	+ 0,06
	3	+ 0,18	+ 0,03 + 0,01	+ 0,06 + 0,03	+ 0,26	- 0,30	+ 0,14
	4	+ 0,27	+ 0,14 + 0,07	- 0,08 - 0,04	+ 0,08	- 0,09	+ 0,05
	5	+ 0,24	+ 0,12 + 0,06	- 0,08 - 0,04	+ 0,07	- 0,07	+ 0,04
	2	+ 0,01	- 0,04 - 0,02	+ 0,09 + 0,045	+ 0,25	- 0,33	+ 0,14
	4	+ 0,01	- 0,10 - 0,05	+ 0,10 + 0,05	+ 0,26	- 0,30	+ 0,15
	5	+ 0,24	+ 0,14 + 0,07	- 0,08 - 0,04	+ 0,08	- 0,09	+ 0,05

TABLEAU N° 27 - Calcul des constantes d'écran σ^- dans les dérivés monosubstitués du furanne et du sélénophène. * Cf.légende du tableau 24.

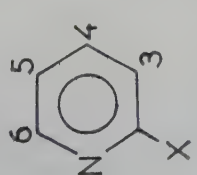
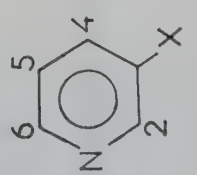
Formule	Proton	$\Delta\sigma^- = \sigma^-(X = Mg) - \sigma^-(X = Br)$					$\Delta\sigma^- = \sigma^-(X = Mg) - \sigma^-(X = H)$				
		$\Delta\sigma^-$ an.	$\Delta\sigma^-$ él.	$\Delta\sigma^-$ total	$\Delta\sigma^-$ exp.	$\Delta\sigma^-$ exp. - $\Delta\sigma^-$ total	$\Delta\sigma^-$ an.	$\Delta\sigma^-$ él.	$\Delta\sigma^-$ total	$\Delta\sigma^-$ exp.	$\Delta\sigma^-$ exp. - $\Delta\sigma^-$ total
	3	- 0,01 - 0,07	+ 0,44	+ 0,43 + 0,37	- 0,296	- 0,726	- 0,26 - 0,195	+ 0,12	- 0,14 - 0,075	- 0,513	- 0,373 - 0,438
	4	+ 0,06 + 0,10	+ 0,105	+ 0,165 + 0,205	+ 0,219	+ 0,054	+ 0,18 + 0,16	+ 0,02	+ 0,20 + 0,18	+ 0,307	+ 0,107 + 0,127
	5	+ 0,06 + 0,10	+ 0,08	+ 0,14 + 0,18	+ 0,253	+ 0,113	+ 0,19 + 0,165	+ 0,02	+ 0,21 + 0,185	+ 0,257	+ 0,047 + 0,072
	6	+ 0,06 + 0,10	+ 0,105	+ 0,165 + 0,205	- 0,236	- 0,401	+ 0,18 + 0,16	+ 0,02	+ 0,20 + 0,18	+ 0,031	- 0,169 - 0,149
	2	- 0,01 - 0,07	+ 0,44	+ 0,43 + 0,37	- 0,150	- 0,58	- 0,26 - 0,195	+ 0,12	- 0,14 - 0,075		
	4	- 0,01 - 0,07	+ 0,44	+ 0,43 + 0,37	- 0,009	- 0,439	- 0,26 - 0,195	+ 0,12	- 0,14 - 0,075		
	5	+ 0,06 + 0,10	+ 0,105	+ 0,165 + 0,205	+ 0,508	+ 0,343	+ 0,18 + 0,16	+ 0,02	+ 0,20 + 0,18		
	6	+ 0,06 + 0,10	+ 0,08	+ 0,14 + 0,18	+ 0,407	+ 0,267	+ 0,19 + 0,165	+ 0,02	+ 0,21 + 0,185		
											

TABLEAU N° 28 - Calcul des variations des constantes d'écran $\Delta\sigma^-$ dans les dérivés monosubstitués de la pyridine.

* Cf. légende du tableau 24.

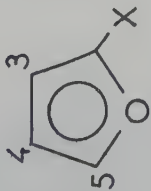
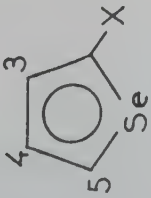
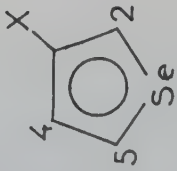
Formule	Proton	$\Delta V = V (X = Mg) - V (X = Br)$					$\Delta V = V (X = Mg) - V (X = H)$				
		$\Delta V_{an.}$	$\Delta V_{él.}$	ΔV_{Total}	$\Delta V_{exp.}$	$\Delta V_{exp.} - \Delta V_{Total}$	$\Delta V_{an.}$	$\Delta V_{él.}$	ΔV_{Total}	$\Delta V_{exp.}$	$\Delta V_{exp.} - \Delta V_{Total}$
	3	+ 0,16	+ 0,51	+ 0,67	+ 0,135	- 0,535	+ 0,14	+ 0,09	+ 0,23	+ 0,117	- 0,113
		+ 0,18		+ 0,69		- 0,555	+ 0,17		+ 0,26		- 0,143
	4	+ 0,13	+ 0,17	+ 0,30	+ 0,343	+ 0,043	+ 0,40	+ 0,025	+ 0,425	+ 0,282	- 0,143
	5	+ 0,21		+ 0,38		- 0,037	+ 0,345		+ 0,37		- 0,088
		+ 0,11	+ 0,175	+ 0,285	- 0,211	- 0,496	+ 0,33	+ 0,02	+ 0,35	- 0,228	- 0,578
		+ 0,18		+ 0,355		- 0,566	+ 0,29		+ 0,31		- 0,338
	3	+ 0,15	+ 0,56	+ 0,71	- 0,293	- 1,003	+ 0,12	+ 0,12	+ 0,24	- 0,258	- 0,498
		+ 0,17		+ 0,73		- 1,023	+ 0,15		+ 0,27		- 0,528
	4	+ 0,13	+ 0,17	+ 0,30	- 0,317	- 0,617	+ 0,35	+ 0,03	+ 0,38	- 0,045	- 0,425
	5	+ 0,20		+ 0,37		- 0,687	+ 0,31		+ 0,34		- 0,385
		+ 0,12	+ 0,14	+ 0,26	- 0,142	- 0,402	+ 0,32	+ 0,03	+ 0,35	- 0,066	- 0,416
		+ 0,18		+ 0,32		- 0,462	+ 0,28		+ 0,31		- 0,376
	2	+ 0,05	+ 0,58	+ 0,63	+ 0,078	- 0,552	- 0,08	+ 0,11	+ 0,03	+ 0,204	+ 0,174
		+ 0,03		+ 0,61		- 0,532	- 0,035		+ 0,075		+ 0,129
	4	+ 0,11	+ 0,56	+ 0,67	- 0,208	- 0,878	- 0,09	+ 0,11	+ 0,02	- 0,124	- 0,144
	5	+ 0,06		+ 0,62		- 0,828	- 0,04		+ 0,07		- 0,194
		+ 0,10	+ 0,17	+ 0,27	+ 0,144	- 0,126	+ 0,32	+ 0,03	+ 0,29	+ 0,232	- 0,058
		+ 0,17		+ 0,34		- 0,196	+ 0,28		+ 0,25		- 0,018

TABLEAU N° 29 - Calcul des variations des constantes d'écran ΔV dans les dérivés monosubstitués du furanne et du sélénophène. * Cf. légende du tableau 24.

Géométrie	Proton	$\sigma_{an.} (X=Mg)$	$\sigma_{an.} (X=Br)$	$\sigma_{an.} (X=H)$	$\sigma_{él.} (X=Mg)$	$\sigma_{él.} (X=Br)$	$\sigma_{él.} (X=H)$
CIS	A	+ 3,05	+ 1,58 + 0,79	- 0,918 - 0,46	+ 0,76	- 1,49	+ 0,73
	B	+ 0,69	+ 0,36 + 0,18	- 0,29 - 0,15	+ 0,18	- 0,19	+ 0,12
TRANS	A	+ 3,05	+ 1,58 + 0,79	- 0,918 - 0,46	+ 0,76	- 1,49	+ 0,73
	B	- 0,17	- 0,16 - 0,08	+ 0,22 + 0,11	- 0,06	- 0,19	0

TABLEAU N° 30 - Calcul des constantes d'écran σ dans les dérivés cis ou trans de formule générale R - CH = CH - X. * Cf. légende du tableau 24.

Formules	ΔV	$\Delta V = V(X = Mg) - V(X = Br)$				$\Delta V = V(X = Mg) - V(X = H)$			
		Composés trans		Composés cis		Composés trans		Composés cis	
		Proton A	Proton B	Proton A	Proton B	Proton A	Proton B	Proton A	Proton B
$\begin{array}{c} \text{H (A)} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H (B)} \end{array} \quad \text{X}$	$\Delta V_{\text{an.}}$	+ 1,47	- 0,01	+ 1,47	+ 0,33	+ 3,968	- 0,39	+ 3,968	+ 0,98
		+ 2,26	- 0,09	+ 2,26	+ 0,51	+ 3,51	- 0,28	+ 3,51	+ 0,84
$\text{et} \quad \begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{R}-\text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H (B)} \end{array} \quad \text{H (A)}$	$\Delta V_{\text{él.}}$	+ 2,25	+ 0,13	+ 2,25	+ 0,37	+ 0,03	- 0,05	+ 0,03	+ 0,06
	ΔV_{Total}	+ 3,72	+ 0,12	+ 3,72	+ 0,70	+ 4,00	- 0,44	+ 4,00	+ 1,04
		+ 4,51	+ 0,04	+ 4,51	+ 0,88	+ 3,54	- 0,33	+ 3,54	+ 0,90
	$\Delta V_{\text{exp.}}$	- 0,125	+ 0,18	+ 0,20	- 0,50	- 1,18	- 0,24	- 1,04	- 0,87
	$\Delta V_{\text{exp.}} =$	- 3,845	+ 0,06	- 3,52	- 1,20	- 5,18	+ 0,20	- 5,04	- 1,91
	ΔV_{Total}	- 4,635	+ 0,14	- 4,31	- 1,38	- 4,58	+ 0,09	- 4,58	- 1,77

TABLEAU N° 31 - Calcul des variations des constantes d'écran ΔV dans les dérivés cis ou trans de formule générale $R - CH = CH - X$. * Cf. légende du tableau 24.

4.2 - MECANISME DE FORMATION DES MAGNESIENS VINyliQUES

Il convient de noter que, conformément aux résultats obtenus dans le chapitre 3, les magnésiens hétérocycliques (et sans doute également les magnésiens vinyliques) existent sous les deux formes de l'équilibre de Schlenk $R Mg X$ et $R Mg R$.

Il est probable que la vitesse d'attaque du magnésium par le bromure est plus rapide que la vitesse régissant la formation de $RMgR$ à partir de $RMgX$. Cette étape rapide ne peut pas, actuellement, être mise en évidence par R.M.N.

Nous avons constaté (Tableaux 20 et 21) que la réaction de NORMANT conduisant d'un bromure vinylique $R-CH=CH-Br$ à l'organomagnésien correspondant $R-CH=CH-MgBr$ n'est pas totalement stéréospécifique puisque la rétention de configuration varie, entre 90 % et 60 %, selon le bromure considéré. La rétention dépend aussi étroitement de l'isomérisation du bromure utilisé (cis ou trans). La question se pose alors de savoir à quel stade de la réaction se produit cette isomérisation.

4.2.1 - Différentes étapes d'isomérisation du motif éthylénique

a - Isomérisation du bromure

La perte de stéréospécificité ne peut être attribuée à une isomérisation du bromure avant l'attaque par le magnésium. Plusieurs constatations permettent en effet d'éliminer cette hypothèse.

- Nous avons déjà fait remarquer que, dans les conditions de la synthèse magnésienne (50°C - solution à 1 mole par litre de THF), on ne note aucune isomérisation du bromure, que l'on parte du cis ou du trans pur.

.../...

- Certains bromures, tels que $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Br}$, n'existant que sous la forme trans, conduisent cependant à une solution magnésienne contenant un pourcentage important de magnésien cis (Tableau 21).
- Enfin, si l'isomérisation du bromure gouvernait la rétention de configuration, les résultats obtenus au laboratoire par N. NAULET (26) et indiqués précédemment (page 55) montrent que cette rétention devrait être d'autant plus grande que le bromure est plus lourd. Or, nous constatons le comportement inverse car le bromohexène conduit, que l'on parte de l'isomère cis ou de l'isomère trans, à une rétention de configuration plus faible que le bromopropène.

Il semble donc bien établi que l'isomérisation du bromure ne peut expliquer la perte de stéréospécificité de la réaction.

b - Isomérisation du magnésien

On ne peut envisager non plus une isomérisation des organomagnésiens après leur formation. En effet, les résultats exposés en partie 3.1 indiquent que ces dérivés sont stériquement très stables, et ne s'isomérisent jamais, quelle que soit la température à laquelle on les soumet, et au bout d'un temps assez considérable (une semaine).

c - Isomérisation lors de la formation des magnésiens

Nous sommes donc naturellement amenés à conclure que la perte de stéréospécificité de la réaction se produit lors de l'attaque du magnésium par le bromure.

Nous avons remarqué que les facteurs stériques, en fonction de la taille du radical R et du magnésium solvaté par deux molécules de solvant S, ont peu d'influence sur

.../...

la rétention de configuration finale. En effet, ces facteurs devraient jouer davantage dans le cas du magnésien cis dans lequel R et Mg sont plus proches que dans le trans, favorisant une perte de stéréospécificité



d'autant plus importante qu'on part du bromure cis plutôt que du bromure trans. Or les résultats expérimentaux vont à l'inverse de cette prévision.

D'autre part, le radical aminé ($\text{R} = (\text{Et})_2\text{NCH}_2$) induit une rétention de configuration de 80 % pour le magnésien ; ce pourcentage est comparable à celui qu'on obtient dans le cas du bromopropène ($\text{R} = \text{CH}_3$), alors que la grosseur du radical aminé le rapprocherait plutôt du bromohexène ($\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$), pour lequel la rétention n'est que de 60 % en série trans.

4.2.2 - Formation des organomagnésiens vinyliques

Le fait que l'effet stérique du substituant ait peu d'influence sur le bilan stérique de la réaction nous permet de penser que la formation des magnésiens vinyliques est gouvernée par un mécanisme radicalaire, susceptible d'expliquer la perte de stéréospécificité au niveau de l'attaque du magnésium par le bromure.

De nombreux auteurs, intéressés par le mécanisme de la formation des magnésiens, avaient déjà émis l'hypothèse d'un mécanisme radicalaire qui interviendrait lors de leur préparation (57) (58) (59) (60) (90), ou lors de certaines de leurs réactions ultérieures (61) (62) (63). D'ailleurs, dans le cas des réactions des magnésiens sur différents substrats le mécanisme radicalaire avait été clairement démontré, soit par R.P.E. (réactions de magnésiens saturés sur les cétones (63)), soit par R.M.N., selon la technique

.../...

de polarisation nucléaire dynamique chimiquement induite lors de réactions de duplication entre un magnésien saturé et un bromure (61) (62).

D'autre part, WALBORSKY et YOUNG (64) ont étudié l'activité optique d'acides cyclopropaniques (acides méthyl-1, diphényl-2,2, cyclopropanoïques) issus de la carbonatation par CO_2 de magnésiens formés par attaque directe du magnésium par les bromures optiquement purs et actifs. Ils ont observé une racémisation importante au niveau de l'acide formé, imputable à la phase de formation du magnésien. La réaction conduisant du magnésien à l'acide étant stéréospécifique (9c), on peut en conclure qu'un phénomène de racémisation partielle se produit au niveau du magnésien lui-même.

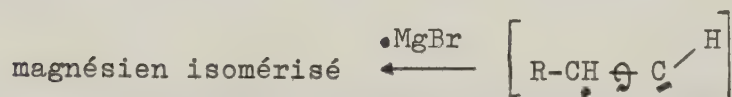
WALBORSKY explique cette perte de stéréospécificité lors de l'attaque du magnésium en supposant que, pendant l'attaque du bromure sur le magnésium, la liaison C-Br s'affaiblit progressivement au voisinage de la surface du magnésium métallique, jusqu'à former un radical libre. Ces radicaux peuvent alors se comporter de deux façons différentes et parfois simultanément :

- une partie de ces radicaux resterait liée au métal dès sa formation, réagissant rapidement sur la surface de ce dernier pour donner un organomagnésien dont la géométrie serait alors identique à celle du bromure de départ.
- l'autre partie des radicaux formés pourrait au contraire diffuser dans le solvant environnant et serait alors susceptible de se racémiser rapidement par rotation avant de revenir attaquer le magnésium et de former alors un magnésien racémique.

Ce schéma rend bien compte de la racémisation partielle obtenue par WALBORSKY au cours de ses travaux sur les magnésiens cyclopropaniques.

.../...

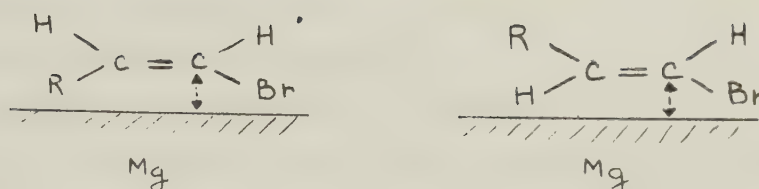
Un tel raisonnement peut être appliqué au cas des organomagnésiens vinyliques. L'attaque du bromure sur le métal conduirait alors à la formation d'un radical libre vinylique, dont la diffusion dans le THF permettrait l'équilibration rapide, avant une attaque ultérieure sur le magnésium, suivant le schéma ci-dessous :



Un mécanisme de cette nature suppose évidemment l'existence de radicaux libres vinyliques. Or de tels radicaux ont précisément été mis en évidence par R.P.E. (65) (66). D'autre part, nos résultats expérimentaux (Tableaux 20 et 21) nous permettent d'apporter quelques indications en faveur d'un tel mécanisme.

- Tout d'abord, il convient de noter que la perte de stéréospécificité dans nos réactions est inférieure à celle qui fût constatée par WALBORSKY dans les cyclopropanes. Or dans un travail récent, WALBORSKY (67) fait remarquer que le radical vinyle peut être piégé par l'hydrure de triphénylétain avant de s'équilibrer, contrairement au radical cyclopropyle, ce qui signifie que ce dernier s'équilibre plus rapidement. Cette constatation est en accord avec nos résultats expérimentaux, indiquant que l'équilibration (donc la perte de stéréospécificité) est plus importante pour les magnésiens cyclopropaniques.
- D'autre part, nous avons vu que la vitesse de diffusion dans le solvant du radical libre formé lors de l'attaque de la surface du magnésium devait augmenter la perte de stéréospécificité de la réaction. Or cette diffusion doit être d'autant plus facile pour un groupe alkyle R donné que R est gros.

.../...



Le fait que nous observions bien une rétention de configuration d'autant plus faible que le bromure est plus lourd semble confirmer l'hypothèse de la diffusion dans le solvant d'une partie des radicaux libres formés.

Le mécanisme de formation des magnésiens vinyliques pourrait donc être dominé par des mécanismes radicalaires ; des processus de ce genre ont été invoqués pour expliquer la présence, en quantité souvent notable, de produits de duplication (62) lors de la synthèse des organomagnésiens. Pour apporter un autre argument en faveur de cette hypothèse nous avons essayé de mettre en évidence des phénomènes d'émission ou d'exaltation des intensités des signaux R.M.N. (CIDNP) au cours de la formation des magnésiens vinyliques fonctionnels. Nos tentatives ont toujours été infructueuses lors de l'attaque directe du bromure par le magnésium. Cependant, des phénomènes intéressants ont été observés au laboratoire (91) lors de l'échange entre un bromure hétérocyclique et un magnésien saturé. Un tel phénomène a aussi été récemment mis en évidence (68) au cours de la réaction de formation du magnésien saturé du bromure d'éthyle. Nous pensons que cette dernière expérience devrait pouvoir se généraliser au cas des magnésiens insaturés.

4.3 - STRUCTURE ET REACTIVITE DES ORGANOMAGNESIENS VINyliQUES

4.3.1 - Structure

L'étude de l'équilibre de SCHLENK (cf. 3.3) nous a permis de constater que, en solution dans le tétrahydrofurane, les magnésiens vinyliques existent préférentiellement sous la forme mixte $R Mg X$, aussi bien dans la série des thiophènes que dans celle des pyridines. Des constatations similaires

.../...

avaient été faites dans la série des benzéniques (85). Cette remarque est très utile pour le calcul de l'écran théorique d'une molécule de magnésien car on peut alors adopter la formule mixte pour effectuer les divers calculs de σ .

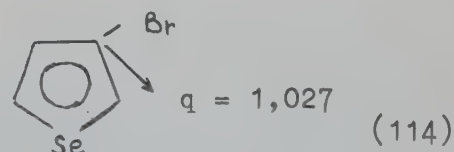
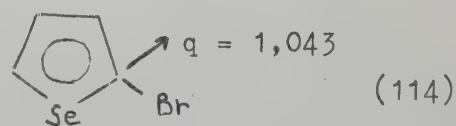
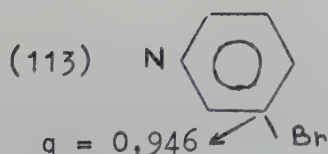
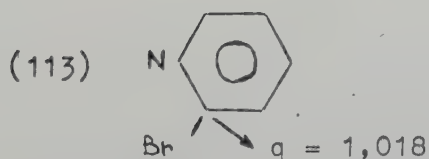
D'autre part, nous avons constaté que l'échange entre les formes mixte et symétrique dans le cas du magnésien du dibromo-2,3 thiophène était un processus d'ordre 1, la durée de vie de l'échange (τ) étant indépendante de la concentration à une température donnée.

Ce résultat pourrait indiquer que l'échange est monomoléculaire, et serait en bon accord avec les études effectuées sur l'association des organomagnésiens. Dans ces travaux en effet, on montre que ces dérivés sont monomères dans le T.H.F. (forme mixte ou forme symétrique).

4.3.2 - Réactivité

Nous avons indiqué (cf. 3.2) la grande réactivité des hétérocycles pentagonaux lors de la réaction d'échange brome $\longrightarrow$ magnésium. La réactivité est nettement plus importante pour le proton en α de l'hétéroatome que pour le proton en β . Le même phénomène se retrouve avec les pyridines, mais d'une façon moins accentuée.

Nous avons essayé de relier la réactivité (ou la mobilité de l'atome de brome) aux charges q correspondant aux carbones portant l'halogène. Nous avons relevé dans la littérature :



Il semble donc, si on considère ces deux exemples, que la mobilité du brome est d'autant plus facile que le carbone portant cet atome est plus chargé. Ce résultat serait compatible avec une attaque du carbone considéré par un substituant électropositif, qui serait ici un ensemble " MgCl^+ ". La réaction d'échange consisterait donc en une attaque électrophile du carbone portant le substituant halogéné par le magnésium.

Inversement, si on admet ce schéma réactionnel, on est conduit à supposer que le carbone en α de l'hétéroatome possède une charge comparable dans le thiophène et le sélénophène bromés, et légèrement inférieur dans le furane bromé. Le critère de la charge du carbone portant l'halogène est également cohérent avec le fait que les réactions d'échange sont plus difficiles si on part des pyridines chlorées. Dans ce cas, en effet, les charges des carbones halogénés sont inférieures aux charges observées dans les homologues bromés (113).

° ° °
° °
°

CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce travail une série d'organomagnésiens vinyliques fonctionnels en solution dans le tétrahydrofuranne.

Nous avons rassemblé, après une analyse précise des spectres R.M.N. des bromures de départ, des magnésiens et des carbures d'hydrolyse à l'eau lourde, les paramètres δ et J relatifs à ces dérivés. Les variations des couplages J dans les magnésiens ont été principalement reliées à l'électronégativité du magnésium. L'étude des déplacements chimiques δ permettent d'élaborer un modèle relativement satisfaisant de la liaison Carbone-Magnésium.

Nous avons également étudié la stéréospécificité de la réaction conduisant d'un bromure stériquement pur à l'organomagnésien correspondant. La rétention partielle de configuration, observée au niveau de l'organomagnésien, semble indiquer que le mécanisme de formation de ce dérivé est dominé par des effets radicalaires.

Nous avons enfin étudié la cinétique de la réaction d'échange entre un bromure hétérocyclique et le magnésien du chlorure d'isopropyle d'une part, et d'autre part l'échange entre les formes mixte et symétrique des magnésiens vinyliques.

Au cours de ce travail, nous avons aussi été amenés à mettre au point une synthèse efficace de certains magnésiens hétérocycliques jusqu'alors assez difficiles à atteindre avec de bons rendements.

LISTE DES TABLEAUX

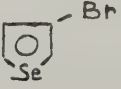
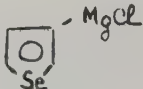
TABLEAUX =====	Page
1 - Déplacements chimiques δ et couplages J des produits de géométrie cis correspondant à la formule générale $R \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} C-CH=CH-X$ (X = Br, MgBr) en solution à 1 mole/litre de solvant.....	30
2 - Déplacements chimiques δ et couplages J des produits de géométrie trans correspondant à la formule générale $R \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} C-CH=CH-X$ (X = Br, MgBr) en solution à 1 mole/litre de solvant.....	31
3 - Déplacements chimiques δ et couplages J de dérivés de formule générale $R-\underset{\substack{ \\ A}}{C}=CH-X$ en solution à 1 mole/litre dans le THF.....	32
4 - Déplacements chimiques δ et couplages J de dérivés de formule générale $X - \text{C}_6\text{H}_4 - Y$ en solution à 1 mole/litre dans le THF...	33
5 - Déplacements chimiques δ des dérivés de la pyridine en solution à 1 mole/litre dans le THF.....	34
6 - Couplages J des dérivés de la pyridine en solution à 1 mole/l dans le THF.....	35
7 - Déplacements chimiques δ de quelques bromo-pyridines en solution à 1 mole/litre dans le THF ou le HMPT.....	36
8 - Déplacements chimiques δ et couplages J de dérivés monosubstitués du furanne, du thiophène et du sélénophène, en solution à 1 mole/litre dans le THF.....	37
9 - Déplacements chimiques δ et couplages J de dérivés du furanne, du thiophène et du sélénophène, disubstitués en 2,3 ou en 2,4, en solution à 1 mole/litre dans le THF.....	38
10 - Déplacements chimiques δ et couplages J de dérivés du thiophène et du sélénophène disubstitués en 2,5 ou en 3,4, en solution à 1 mole/litre dans le THF.....	39

- 11 - Couplages J entre hydrogène et sélénium 77 dans les dérivés du sélénophène, en solution à 1 mole/litre dans le THF..... 40
- 12 - Déplacements chimiques δ et couplages J des protons situés dans les cycles fondamentaux, en solution à 1 mole/litre dans le THF... 41
- 13 - Variations des déplacements chimiques $\Delta\delta$ dans les dérivés CIS de formule générale R-CH=CH-X au cours de la transformation :
X = Br $\longrightarrow$ X = Mg Br..... 42
- 14 - Variations des déplacements chimiques $\Delta\delta$ dans les dérivés TRANS de formule générale R-CH=CH-X au cours de la transformation :
X = Br $\longrightarrow$ X = Mg Br..... 43
- 15 - Variations des déplacements chimiques $\Delta\delta$ dans les dérivés de formule générale X —  — Y au cours des transformations :
X = Br $\longrightarrow$ X = MgBr ; X = D $\longrightarrow$ X = Mg Br..... 44
- 16 - Variations des déplacements chimiques $\Delta\delta$ dans les dérivés de la pyridine de formule générale N  X au cours des transformations : X = Br $\longrightarrow$ X = Mg Cl ; X = D $\longrightarrow$ X = MgCl.. 45
- 17 - Variations des déplacements chimiques $\Delta\delta$ dans les dérivés monosubstitués du furanne, du thiophène et du sélénophène, de formule générale  X, au cours des transformations : X = Br $\longrightarrow$ X = Mg Cl ;  X = D $\longrightarrow$ X = MgCl..... 46
- 18 - Variations des déplacements chimiques $\Delta\delta$ dans les dérivés du furanne, du thiophène et du sélénophène, disubstitués en 2,3 ou en 2,4 de formule générale  , au cours des transformations :
X = Br $\longrightarrow$ X = MgCl ;  X = D $\longrightarrow$ X = Mg Cl..... 47
- 19 - Variations des déplacements chimiques $\Delta\delta$ dans les dérivés du thiophène et du sélénophène disubstitués en 2,5 ou en 3,4, de formule générale  X, au cours des transformations :
X = Br $\longrightarrow$ X = MgCl  Br ; X = D $\longrightarrow$ X = Mg Cl..... 48
- 20 - Rétention de configuration dans les synthèses au départ de bromures CIS $\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix} \searrow \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} - CH = CH - Br$ 57
- 21 - Rétention de configuration dans les synthèses au départ de bromures TRANS $\begin{matrix} R \\ R' \\ R'' \end{matrix} \searrow \begin{matrix} C \\ | \\ C \end{matrix} - CH = CH - Br$ 58

22 - Cinétique de l'échange :	$ \begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHMgCl} + \text{N} \langle \text{O} \rangle \text{---CH}_3 \rightleftharpoons \\ \text{MgCl} \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHBr} + \text{N} \langle \text{O} \rangle \text{---CH}_3 \end{array} $	67
23 - Exemple de détermination du facteur Log Y en fonction du temps....		76
24 - Calcul des constantes d'écran σ pour $\langle \text{O} \rangle\text{---X}$		105
25 - Calcul des variations des constantes d'écran $\Delta\sigma$ pour $\langle \text{O} \rangle\text{---X}$..		105
26 - Calcul des constantes d'écran σ dans les dérivés monosubstitués de la pyridine.....		106
27 - Calcul des constantes d'écran σ dans les dérivés monosubstitués du furanne et du sélénophène.....		107
28 - Calcul des variations des constantes d'écran $\Delta\sigma$ dans les dérivés monosubstitués de la pyridine.....		108
29 - Calcul des variations des constantes d'écran $\Delta\sigma$ dans les dérivés monosubstitués du furanne et du sélénophène.....		109
30 - Calcul des constantes d'écran σ dans les dérivés cis ou trans de formule générale R-CH=CH-X.....		110
31 - Calcul des variations des constantes d'écran $\Delta\sigma$ dans les dérivés cis ou trans de formule générale R-CH=CH-X.....		112

° ° °
° °
°

LISTE DES FIGURES

FIGURES		Pages
1 - Appareillage utilisé pour l'étude des organomagnésiens en R.M.N...		4
2 - Spectres R.M.N. des protons vinyliques dans les solutions organo- magnésiennes issues des bromo-1 butènes-1 cis (Spectre A) ou trans (Spectre B) purs.....		8
3 - Spectres R.M.N. du proton en α de la fonction alcool dans les alcools vinyliques issus des organomagnésiens des bromo-1 butènes 1 cis (spectre A) ou trans (spectre B) purs.....		9
4 - Spectres R.M.N. (expérimental et théorique) de Le spectre théorique correspond aux paramètres δ et J du tableau 4.....	$\text{Cl} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{MgBr}$ (B) (A)	11
5 - Spectre R.M.N. de la bromo-2 méthyl-5 pyridine en solution à 1 mole/litre dans le THF.....		15
6 - Spectre R.M.N. de la bromo-2 méthyl-5 pyridine en solution à 1 mole/litre dans l'HMPT.....		16
7 - Spectres R.M.N. (expérimental et théorique) de Le spectre théorique correspond aux paramètres δ et J du tableau 8.....		19
8 - Spectres R.M.N. (expérimental et théorique) de Le spectre théorique correspond aux paramètres δ et J du tableau 8.....		20
9 - Numérotations utilisées pour les organomagnésiens vinyliques cycliques.....		22
10 - Cinétique d'échange - Courbes $\text{Log } \frac{x - x_1}{x - x_2} = f(t)$		66
11 - Cinétique d'échange - Courbe $\text{log } k_1 = f(1/T)$		69

12 - Cinétique d'échange - Courbe $\log K = f(1/T)$	70
13 - Appareillage utilisé pour l'étude cinétique par R.M.N. des réactions d'échange organomagnésiennes.....	74
14 - Spectre R.M.N. de la réaction d'échange : $(CH_3)_2CHMgCl + N \begin{array}{c} Br \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} - CH_3 \xrightleftharpoons{(33^\circ C)} (CH_3)_2CHBr + N \begin{array}{c} MgCl \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} - CH_3$ Enregistrements successifs en fonction du temps t.....	75
15 - Mise en évidence de l'équilibre de SCHLENK sur le spectre R.M.N. à température variable de $\begin{array}{c} (B) \\ \text{O} \\ (A) \text{S} \end{array} - Br$ $MgCl$	81
16 - Equilibre de SCHLENK - Courbes $\log \frac{1}{\tau} = f(\frac{1}{T})$	84
17 - Equilibre de SCHLENK - Courbes $\log \frac{1}{T\tau} = f(\frac{1}{T})$	85

° ° °
° °
°

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D. SEYFERTH et Coll.
Organometallic Chemistry Reviews, Annual surveys, Elsevier
Sequoia S.A., Lausanne -
- 2 - Journal of Organometallic Chemistry
Elsevier Publishing Company - Amsterdam -
- 3 - V. GRIGNARD -
Ann. Chim. 24, 433, 1901 -
- 4 - S. HAYES -
Bull. Soc. Chim. Fr. 2715, 1964 -
- 5 - F.G.A. STONE, R. WEST
"Advances in Organometallic Chemistry" - vol. 3, Ch. I -
Academic Press - London, 1965 -
- 6 - W. SCHLENK, W. SCHLENK Jr.
Ber. 62 B, 920, 1929 -
- 7 - J.D. ROBERTS et Coll.
 - a) J. Amer. Chem. Soc. 81, 1769, 1959 -
 - b) J. Amer. Chem. Soc. 83, 494, 1961 -
 - c) J. Amer. Chem. Soc. 84, 2010, 1962 -
 - d) Discuss. Faraday Soc. 34, 185, 1962 -
- 8 - H. NORMANT
Bull. Soc. Chim. Fr. 728, 1957 -
- 9 - G.J. MARTIN, M.L. MARTIN
 - a) J. Chim. Phys. 1222, 1964 -
 - b) J. Organometal. Chem. 2, 380, 1964 -
 - c) Bull. Soc. Chim. Fr. 1636, 1966 -
- 10 - G. FRAENKEL, D.G. ADAMS, J. WILLIAMS
Tetr. Lett. 767, 1963 -
- 11 - G.D. STUCKY, R.E. RUNDLE
J. Amer. Chem. Soc. 85, 1002, 1963 -
- 12 - D.F. EVANS, M.S. KHAN
Chem. Comm. 67, 1966 -
- 13 - B. MECHIN
D.E.S. NANTES 1966 -
- 14 - G.J. MARTIN, B. MECHIN, M.L. MARTIN
J. Organometal. Chem. 11, 177, 1968 -
- 15 - G.J. MARTIN, B. MECHIN, M.L. MARTIN
C.R. Acad. Sci. Ser. C, 267, 986, 1968 -

- 16 - B. MECHIN, N. NAULET
J. Organometal. Chem. 39, 229, 1972 -
- 17 - Communications orales
 - a) B. MECHIN - La Rochelle (1967) - Orsay (1970) -
 - b) G.J. MARTIN - Moscou (1971) -
- 18 - J.A. LADD et Coll.
 - a) J. Organometal. Chem. 19, 1, 1969 -
 - b) Spectrochem. Acta 22, 1157, 1966 -
 - c) Spectrochem. Acta 22, 1964, 1966 -
- 19 - G. FRAENKEL et Coll.
 - a) J. Phys. Chem. 72, 944, 1968 -
 - b) J. Phys. Chem. 72, 953, 1968 -
- 20 - A. BAICI, A. CAMUS, G. PELLIZER
J. Organometal. Chem. 26, 431, 1971 -
- 21 - S. GRONOWITZ, A. BUGGE
Acta. Chem. Scand. 59, 1968 -
- 22 - D. SEYFERTH et Coll.
 - a) J. Amer. Chem. Soc. 83, 1306, 1961 -
 - b) J. Organometal. Chem. 1, 201, 1963 -
 - c) J. Amer. Chem. Soc. 86, 883, 1964 -
- 23 - S. CAWLEY et Coll.
 - a) J. Organometal. Chem. 6, 284, 1966 -
 - b) Can. J. Chem. 46, 2373, 1968 -
- 24 - J.C. MAIRE et Coll.
 - a) J. Organometal. Chem. 9, 271, 1967 -
 - b) Bull. Soc. Chim. Fr. 1311, 1969 -
- 25 - J.F. SEBASTIAN et Coll.
 - a) J. Phys. Chem. 73, 455, 1969 -
 - b) J. Org. Chem. 36, 3091, 1971 -
- 26 - G.J. MARTIN, N. NAULET
Bull. Soc. Chim. Fr. 4001, 1970 -
- 27 - J.M. READ, J.H. GOLDSTEIN
J. Mol. Spectr. 23, 179, 1967 -
- 28 - K. HAYAMIZU, O. YAMAMOTO
J. Mol. Spectr. 29, 183, 1969 -
- 29 - S. CASTELLANO, R. KOSTELNIK, C. SUN
Tetr. Lett. 4635, 1967 -
- 30 - S. CASTELLANO, C. SUN, R. KOSTELNIK
Tetr. Lett. 5205, 1967 -
K. HAYAMIZU, O. YAMAMOTO
J. Mol. Spectr. 25, 422, 1968 -
- 31 - G.J. MARTIN, N. NAULET, F. LEFEVRE, M.L. MARTIN
Org. Mag. Res. 4, 121, 1972 -

- 32 - M.Y. DEWOLF, J.D. BALDESCHWIELER
J. Mol. Spectr. 13, 344, 1964 -
- 33 - J.G. COLSON, G.A. PENNA, D.H. MARR
Communication privée -
- 34 - M.L. MARTIN, G.J. MARTIN, P. CAUBERE
Bull. Soc. Chim. Fr. 3066, 1964 -
- 35 - J. MARTIN, B.P. DAILEY
J. Chem. Phys. 37, 2594, 1962 -
- 36 - J.M. READ, R.W. CRECELY, R.S. BUTLER, J.E. LOEMKER, J.H. GOLDSTEIN
Tetr. Lett. 1215, 1968 -
- 37 - B. DISCHLER
Z. Naturforsch. 20a, 888, 1965 -
- 38 - G.W. SMITH
J. Mol. Spectr. 12, 146, 1964 -
- 39 - P. DIEHL
Helv. Chim. Acta 44, 829, 1961 -
- 40 - S. CASTELLANO, C. SUN, R. KOSTELNIK
J. Chem. Phys. 46, 327, 1967 -
- 41 - Von W. BRUGEL
Z. Elektrochem. 66, 159, 1962 -
- 42 - V.J. KOWALESKI, D.G. de KOWALESKI
a) J. Chem. Phys. 36, 266, 1962 -
b) J. Chem. Phys. 37, 2603, 1962 -
- 43 - J.P. DORIE, M.L. MARTIN, S. BARNIER, M. BLAIN, S. ODIOT
Org. Mag. Res. 3, 661, 1971 -
- 44 - H.H. PARADIES, M. GORRING
Angew. Chem. 8, 279, 1969 -
- 45 - H.J. JAKOBSEN, J.A. NIELSEN
J. Mag. Res. 1, 393, 1969 -
- 46 - I. NICHOLSON
Chem. Comm. 1028, 1968 -
- 47 - M.J. BULMAN
Tetrahedron 1433, 1969 -
- 48 - N.N. MAGDESIEVA
Adv. Heterocycl. Chem. 12, 1, 1970 -
- 49 - J. MOREL, C. PAULMIER, M. GARREAU, G. MARTIN
Bull. Soc. Chim. Fr. 4497, 1971 -
- 50 - H. NORMANT, P. MAITTE
Bull. Soc. Chim. Fr. 1439, 1956 -
- 51 - T. YOSHINO, Y. MANABE
J. Amer. Chem. Soc. 85, 2860, 1963 -

- 52 - T. YOSHINO, Y. MANABE, Y. KIKUCHI
J. Amer. Chem. Soc. 86, 4670, 1964 -
- 53 - A.N. NESMEYANOV, A.E. BORISOV, M.A. OSIPOVA
Dokl. Akad. Nauk. SSSR 169, 602, 1966 -
- 54 - D. SEYFERTH, R. BRUCE-KING
Annual Surveys of Organometallic Chemistry, vol. 3, Elsevier,
42, 1967 -
- 55 - N.G. KRIEGHOFF, D.O. COWAN
J. Amer. Chem. Soc. 88, 1322, 1966 -
- 56 - F.R. JENSEN, K.L. NAKAMAYE
J. Amer. Chem. Soc. 88, 3437, 1966 -
- 57 - M. ANTEUNIS, J. Van SCHOTTE
Bull. Soc. Chim. Belges 72, 787, 1963 -
- 58 - D. BRYCE-SMITH, G.F. COX
J. Chem. Soc. 1050, 1958 -
- 59 - H.H. GROOTVELD, C. BLOMBERG, F. BICKELHAUPT
Tetr. Lett. 1999, 1971 -
- 60 - C. RUCHARDT, H. TRAUTWEIN
Chem. Ber. 95, 1197, 1962 -
- 61 - A.R. LEPLEY, R.L. LANDAU
J. Amer. Chem. Soc. 91, 748, 1969 -
- 62 - H.R. WARD, R.G. LAWLER, T.A. MARZILLI
Tetr. Lett. 521, 1967 -
- 63 - J.F. FAUVARQUE, E. ROUGET
C.R. Acad. Sci. Ser. C 267, 1355, 1968 -
- 64 - H.M. WALBORSKY, A.E. YOUNG
J. Amer. Chem. Soc. 86, 3288, 1964 -
- 65 - R.W. FESSENDEN, R.H. SCHULER
J. Chem. Phys. 39, 2147, 1963 -
- 66 - E.L. COCHRAN, R.J. ADRIAN, V.A. BOWERS
J. Chem. Phys. 40, 213, 1964 -
- 67 - H.M. WALBORSKY, JONG-CHEN CHEN
J. Amer. Chem. Soc. 93, 671, 1971 -
- 68 - H.W. BODEWITZ, C. BLOMBERG, F. BICKELHAUPT
Tetr. Lett. 281, 1972 -
- 69 - S. CASTELLANO, C. SUN
J. Amer. Chem. Soc. 88, 4741, 1966 -
- 70 - A. SAIKA, C.P. SLICHTER
J. Chem. Phys. 22, 26, 1954 -

- 71 - J.A. POPLÉ, W.G. SCHNEIDER, H.J. BERNSTEIN
High Resolution NMR, Mac Graw Hill, 1959 -
- 72 - H.H. Mac CONNELL
J. Chem. Phys. 27, 226, 1957 -
- 73 - N.F. RAMSEY
Phys. Rev. 78, 339 et 699, 1950 -
- 74 - C.P. SMYTH
Dielectric behavior and structure, Mac Graw Hill, 1955 -
- 75 - J.S. MARTIN, B.P. DAILEY
J. Chem. Phys. 39, 1722, 1963 -
- 76 - P.N. PRESTON, L.H. SUTCLIFFE, B. TAYLOR
Spectrochem. Acta 28 A, 197, 1972 -
- 77 - P. CAUBERE
Thèse PARIS 1963 -
- 78 - F.H. CASE
J. Amer. Chem. Soc. 68, 2574, 1946 -
- 79 - P. JOLIBOIS
C.R. Acad. Sci. 155, 353, 1912 -
- 80 - E.C. ASHBY
Quart. Rev. 259, 1967 -
- 81 - C. PAULMIER
Thèse ROUEN 1970 -
- 82 - J. DUCOM, B. DENISE
J. Organometal. Chem. 26, 305, 1971 -
- 83 - E.C. ASHBY, G. PARRIS, F. WALKER
Chem. Comm. 1464, 1969 -
- 84 - G.E. PARRIS, E.C. ASHBY
J. Amer. Chem. Soc. 93, 1206, 1971 -
- 85 - D.F. EVANS, M.S. KHAN
J. Chem. Soc. A 1643, 1967 -
- 86 - D.F. EVANS, V. FAZAKERLEY
Chem. Comm. 974, 1968 -
- 87 - J. DUCOM
Bull. Soc. Chim. Fr. 3523, 1971 -
- 88 - A. DURAND
Thèse 3ème cycle - NANTES 1971 -
- 89 - E.C. ASHBY
Bull. Soc. Chim. Fr. 2133, 1972 -
- 90 - C. BLOMBERG
Bull. Soc. Chim. Fr. 2143, 1972 -

- 91 - J.P. GOUYGOU
Thèse 3ème cycle - NANTES 1972 -
- 92 - R.G. JONES, H. GILMAN
Organic Reactions, vol. VI, 339, 1967 - John Wiley and Sons
(New-York)-
- 93 - S. POIGNANT
Thèse 3ème cycle - NANTES 1972 -
- 94 - F. TONNARD
Thèse - RENNES 1970 -
- 95 - a) J.A. POPLE
Trans. Faraday Soc. 49, 1375, 1953 -

b) R. PARISER, R.G. PARR
J. Chem. Phys. 21, 466 et 767, 1953 -
- 96 - B. MECHIN, Y. LEROUX, G. MARTIN
à paraître -
- 97 - TIFFENEAU
Ann. Chim. 10, 166, 1907 -
- 98 - KORNER
Chem. Ber. 21, 276, 1888 -
- 99 - J. MOREL
Thèse - ROUEN 1970 -
- 100 - A.D. BUCKINGHAM
Can. J. Chem. 38, 300, 1960 -
- 101 - R.F. ZURCHER
Progress in NMR Spectroscopy, vol. 2, J.W. EMSLEY, J. FEENEY and
L.H. SUTCLIFFE - Ed. Pergamon Press - 205, 1967 -
- 102 - G.J. MARTIN, D. LE BOTLAN -
à paraître -
- 103 - L.E. SUTTON
Tables of interatomic distances and configuration
in molecules and ions - Chemical Society - London 1958 -
- 104 - G.J. MARTIN, G. HAJDUKOVIC
à paraître -
- 105 - C.E. JOHNSON, F.A. BOVEY
J. Chem. Phys. 29, 1012, 1958 -
- 106 - R. Mac WEENY
Mol. Phys. 1, 311, 1958 -
- 107 - J.A. POPLE
Proc. Roy. Soc. A 239, 541, 1957 -

- 108 - J.I. MUSER
J. Chem. Phys. 37, 34, 1962 -
- 109 - J.P. DORIE
D.E.S. NANTES 1966 -
- 110 - VARIAN
Catalogue de spectres R.M.N. 1963 -
- 111 - H.A. STAAB, A. MANNSCHRECK
98, 1111, 1965 -
- 112 - G.J. MARTIN, M.L. MARTIN
Progress in N.M.R. Spectroscopy, vol. 8, J.W. EMSLEY, J. FEENEY
and L.H. SUTCLIFFE - Ed. Pergamon Press - 166, 1972 -
- 113 - K. HENSEN, K.P. MESSER
Chem. Ber, 102, 957, 1969 -
- 114 - G.J. MARTIN, M. GARREAU
Travaux en cours -

